



9716176

C/3225

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DIVISION DE FISICA

"EFECTOS DEL SPUTTERING EN LOS PERFILES DE CONCENTRACION OBTENIDOS
POR AES Y ESCA EN PELICULAS ANODICAS"

Reg. FL-8230



MEMORIA QUE PRESENTA
D. JOSE M. SANZ MARTINEZ
PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FISICAS



AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al DAAD (Deutsche Akademische Austauschdienst) por su ayuda financiera durante la realización de parte de este trabajo en el Instituto Max Planck de Metalurgia en Stuttgart (Alemania Federal) bajo la dirección del Dr. S. Hofmann, cuyo apoyo, ayuda y predisposición a la discusión de los resultados facilitaron la finalización de los trabajos planeados.

En especial quiero agradecer a los Dres. José Manuel MARTINEZ DUART y José María ALBELLÁ MARTÍN la sugerencia del tema de este trabajo y su apoyo e interés mostrado durante la realización del mismo.

Así mismo agradezco al Director del Departamento de Física Aplicada, Dr. Fernando RUEDA SANCHEZ, compañeros del Laboratorio y del Departamento por su inestimable y desinteresada ayuda en la realización de este trabajo.

---oo0oo---

INDICE

	<u>Pág.</u>
I. INTRODUCCION	1
II. TECNICAS EXPERIMENTALES	5
2.1. Preparación de muestras	5
2.1.1. Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅	5
2.1.2. Otros óxidos (TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃)	6
2.2. Dispositivo experimental	7
2.3. Experimentos	11
III. RESULTADOS	12
3.1. Estudio de la contaminación superficial	12
3.2. Perfiles de concentración con AES	
(Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅)	18
3.2.1. Transitorio	22
3.2.1.1. Modelo para la descripción del transitorio observado en los perfiles de óxidos	22
3.2.1.2. Transitorio (I) en función de la energía de los iones incidentes	27
3.2.2. Composición en la zona de equili- brio	32
3.2.3. Interfase óxido/metal zona III ...	38
3.2.3.1. ΔZ en función de la profundidad z _o	38

3.2.3.2. ΔZ en función de la energía de los iones incidentes	40
3.2.3.3. Interfases Nb ₂ O ₅ /Nb y Ta ₂ O ₅ /Ta .	40
3.3. Análisis de la forma de los picos Auger	46
3.4. Perfiles de concentración con ELS	52
3.5. Perfiles de concentración con XPS (Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅)	63
3.5.1. Perfiles de concentración "químicos" (Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅)	65
3.5.2. Reducción de Nb ₂ O ₅ y Ta ₂ O ₅ por bombardeo con iones de Argón	77
3.5.3. Estudio de la capa superficial afectada por el bombardeo (Ta ₂ O ₅)	81
3.6. Reducción de otros óxidos por bombardeo con Ar ⁺ (TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃)	87
3.6.1. TiO ₂	88
3.6.2. ZrO ₂	94
3.6.3. HfO ₂	100
3.6.4. Al ₂ O ₃	105
IV. DISCUSION	109
4.1. Perfiles de concentración de Ta ₂ O ₅ y Nb ₂ O ₅	110
4.2. Reducción de óxidos (comparación con resultados de otros autores)	117

4.3. Descripción del proceso de sputtering en óxidos	123
V. RESUMEN Y CONCLUSIONES	130
Apéndice 1.- Cuantificación de señales AES y XPS	133
Apéndice 2.- Función resolución y deconvolu- ción de perfiles de concentración	137
Apéndice 3.- Determinación de C(Z) por el mé- todo de la variación del ángulo de emisión de los electrones	141
Apéndice 4.- Profundidades de información efec- tivas	148
Apéndice 5.- Solución a la ecuación diferen- cial que describe el transitorio (I)	149
REFERENCIAS	152

I. INTRODUCCION

Uno de los métodos más usuales para el estudio de perfiles de concentración en películas delgadas es el método de decapaje mediante el bombardeo con iones de Argon en combinación con un método de análisis superficial⁽¹⁻³⁾. Las dos posibilidades que se ofrecen son: el análisis del material emitido (p .ej. espectroscopía de masas de los iones secundarios) o el análisis de la superficie de la muestra (p.ej. ISS, AES, ESCA (XPS)).

En este trabajo se utilizaron AES y ESCA (XPS) para la caracterización de la superficie de la muestra. Detalles sobre ambas técnicas pueden encontrarse en la literatura^(2,10,11,68,86,91).

La combinación de bombardeo iónico con AES ó XPS permite la obtención de señales correspondientes a los distintos elementos que componen la muestra en función del tiempo de decapaje. En caso de un proceso ideal de decapaje, la intensidad de las señales obtenidas en función del tiempo correspondería a la distribución en profundidad de los elementos detectados.

En general, sin embargo, el bombardeo con iones induce una serie de efectos (emisión preferencial de alguno de los

elementos, aumento de la rugosidad de la muestra, "atomic mixing", etc) ^(4,5) que son inherentes al mismo proceso de sputtering ^(6,7) y que conforman un límite para la resolución del método ^(5,8,21).

Sólo cuando estos efectos se conozcan cuantitativamente resultará posible la determinación de perfiles de concentración reales en películas delgadas ⁽³⁾.

Las variaciones ocasionadas por el bombardeo iónico en la composición superficial ha sido el objeto de estudio en los últimos años de numerosos autores sobre todo en aleaciones metálicas ^(11,13,14,17-20). Como consecuencia del "sputtering" selectivo, la composición superficial de la muestra se ve alterada con respecto a la del volumen llegando a producirse en numerosos casos nuevas fases metastables ^(103,104).

Mientras que este efecto de "sputtering" preferencial ha sido bastante estudiado en aleaciones metálicas ^(14,17,20,22-24) y se ha llegado a una descripción semicuantitativa del efecto ^(17,22-24), los estudios en óxidos se han limitado a descripciones cualitativas ⁽³³⁻³⁹⁾ y muchas veces contradictorias ^(11,30,33,34). Resultados cuantitativos de la concentración superficial de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 sometidos a bombardeo iónico han sido recientemente publicados ⁽⁴¹⁾. Estos resultados confirman la reducción de tales óxidos por efecto del bombardeo con iones de Ar^+ pero la

cinética del proceso de reducción y los productos resultantes no fueron investigados.

La tarea principal de este trabajo es el estudio del comportamiento frente al bombardeo con iones de Argon de capas delgadas de óxidos (en particular Ta_2O_5 y Nb_2O_5) para un mejor conocimiento del proceso con vistas a la cuantificación de perfiles de concentración. La determinación de los efectos distorsionadores y su dependencia de los parámetros experimentales es de gran importancia si tenemos en cuenta que la descripción teórica existente es insatisfactoria⁽¹⁰⁾.

En este trabajo se intenta la cuantificación del "sputtering" preferencial del oxígeno en óxidos. La cinética de formación de una capa superficial cuya composición es alterada, por efecto del bombardeo iónico, con respecto a la composición en el volumen, fue otro de los objetivos del trabajo. Con XPS fue posible además la determinación de los subóxidos que se forman como resultado de la reducción del óxido original.

Las interfases óxido/metal fueron estudiadas en los casos Ta_2O_5/Ta y Nb_2O_5/Nb con el fin de caracterizar las perturbaciones ocasionadas por el bombardeo con iones en la distribución de los átomos y determinar la resolución en profundidad alcanzable por este método. Una cuan-

tificación adecuada de los efectos ocasionados^(4,46,55) permi
tiría mediante su deconvolución⁽⁵⁶⁾ la determinación de la
anchura natural de tales interfases.

Para los estudios experimentales se utilizaron óxi
dos anódicos de Tantalio y Niobio así como de otros metales
(Al, Ti, Zr, Hf) y con la ayuda de AES y XPS se obtuvieron per
files de concentración que permitieron el estudio de los efecto
s tanto físicos^(4-6,11,12) como químicos^(11,13-15) que el
bombardeo con iones de Ar produce.

Los óxidos anódicos tienen la gran ventaja de que
su espesor puede determinarse muy sencillamente y de que ge
neralmente forman una interfase abrupta^(16,45,55) que es muy
adecuada para el estudio de efectos de distorsión ocasionados
por el bombardeo con iones.

II. TECNICAS EXPERIMENTALES

2.1. PREPARACION DE MUESTRAS

Principalmente se utilizaron Ta_2O_5 y Nb_2O_5 pero también se emplearon una serie de óxidos anódicos de otros metales.

2.1.1. Ta_2O_5 y Nb_2O_5

Ta y Nb policristalino, obtenido por el método de fusión por zonas con cañón de electrones, laminado, y degasificado, fue el material de partida utilizado.

El proceso standard de anodización se realizó en un electrolito 0,1 molar de ácido oxálico, a temperatura ambiente, a densidad de corriente constante ($1-2mA/cm^2$).

Mediante este proceso se obtienen capas de óxido amorfo cuyo espesor queda determinado por el voltaje aplicado.

Para las condiciones utilizadas en este trabajo se obtiene de la literatura una constante de crecimiento de $1,67nm/V^{(48)}$ y $2,32nm/V^{(49,50)}$ para Ta y Nb respectivamente.

2.1.2. Otros óxidos (ZrO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , TiO_2)

Zirconio y Hafnio de pureza desconocida se sometieron a un proceso de limpieza con ultrasonidos en acetona, etanol y agua destilada. La anodización se realizó en pentaborato amónico (30g/litro+hidróxido amónico hasta pH=9) a temperatura ambiente y con densidad de corriente constante ($1-2\text{mA}/\text{cm}^2$). En estas condiciones se obtiene para el Zirconio una capa de óxido de 36nm de espesor para un voltaje de 12V⁽⁵¹⁾. Sobre el crecimiento de HfO_2 no se encontró en la literatura ningún dato por lo que la capa de óxido que se obtuvo para un voltaje de 12V fue estimada del orden de 30nm.

Las muestras de Al (pureza 99,999%) se pulieron químicamente (10% NaOH a T ambiente) y electroquímicamente (en acético/perclórico 95/5 en volumen) antes de que se anodizaron bajo las mismas condiciones y electrólito como Zr y Hf. En este caso se crecieron capas de óxido de 30nm ($1,4\text{nm}/\text{V}$ ⁽⁵³⁾).

El titanio (pureza 99,9%) fue así mismo pulido químicamente en NO_3H/HF , y electropulido en $HgClO_4$ a -25°C antes de ser anodizado en sulfúrico a Temperatura ambiente. Para una densidad de corriente $1-2\text{mA}/\text{cm}^2$ y un voltaje aplicado de 12V se obtiene una capa de óxido de 30nm ($2,5\text{nm}/\text{V}$)⁽⁵⁴⁾.

Antes de su introducción en el sistema de ultra alto vacío las muestras se sometían a un proceso de limpieza con ultrasonidos en acetona, etanol y agua destilada, y posterior secado.

2.2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Para las investigaciones con AES y XPS se utilizó el dispositivo representado esquemáticamente en la Fig. 2.1. Se compone de un analizador cilíndrico del tipo CMA con cañón de electrones coaxial así como de una fuente de rayos X y un cañón de iones dispuestos en un recipiente de UHV ($p \leq 10^{-7}$ Pa).

El analizador es de doble paso (DP-CMA) con rejilla de frenado a la entrada y un dispositivo en forma de tambor para obtener la resolución angular de los electrones analizados. (Modelo PHI 15-255 GAR).

La rejilla de frenado se utiliza para la obtención de espectros XPS (resolución $\Delta E = \text{cte}$). El "tambor" situado en el segundo estadio del CMA permite mediante una rendija de anchura $\Delta \theta$ la resolución angular de los electrones colectados que han pasado a través de ella. El tambor está dispuesto coaxialmente con el analizador y puede girar y moverse a lo largo del eje del CMA. Posee además tres posiciones. En la primera,

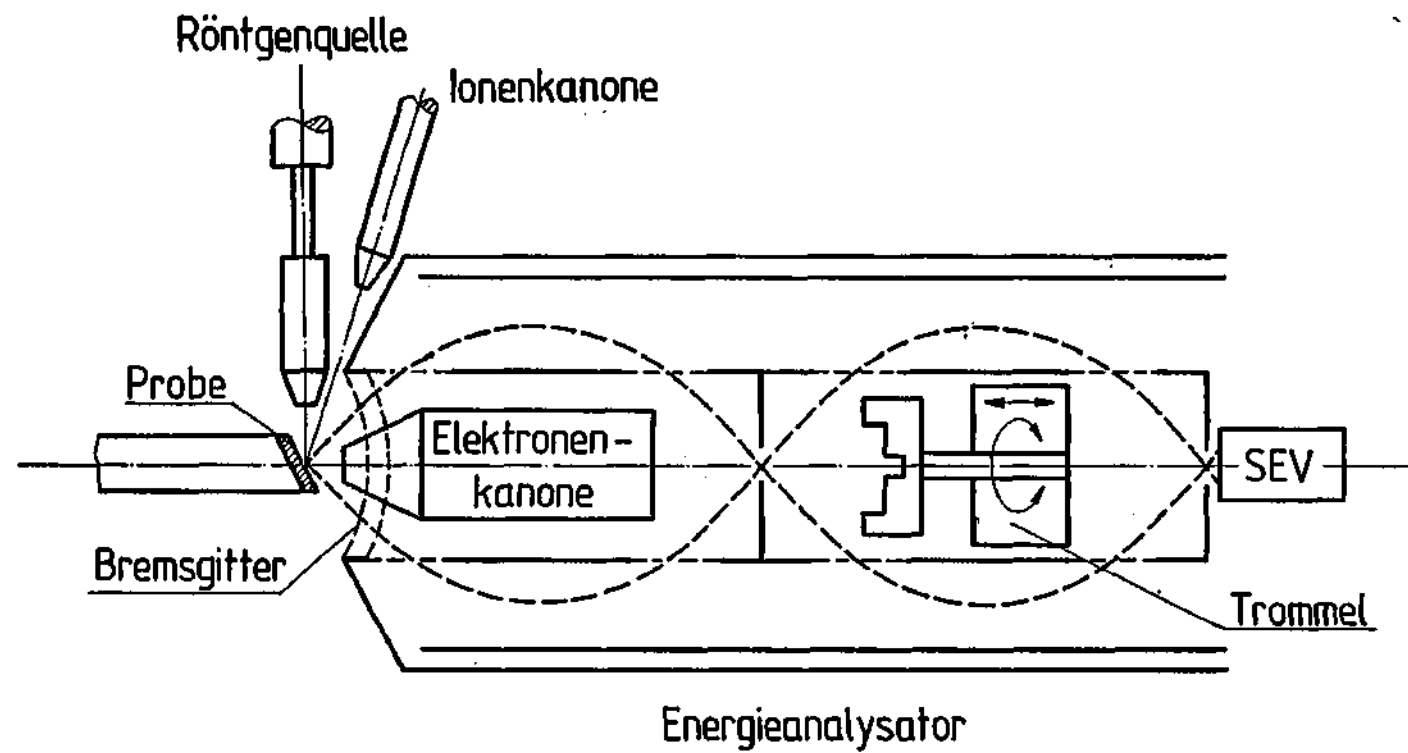


Fig.2.1.- Esquema del dispositivo experimental

una rendija con $\Delta\theta \approx 4^\circ$ se coloca en la trayectoria de los electrones colectados. En la segunda, esta rendija es $\Delta\theta \approx 12^\circ$ y en la tercera el "tambor" se halla fuera de funcionamiento y permite el uso del CMA en su modo normal.

En las posiciones 1 y 2 mediante el giro de la rendija se consigue un análisis de los electrones en función del ángulo de emisión. Limitado por el cono de entrada del analizador y la geometría de la Fig. 2.1 el ángulo de emisión (ψ) de los electrones colectados varía entre 13° y 72° . Esta posibilidad permite la obtención de perfiles de concentración sin dañar la muestra en capas muy delgadas (ver Apéndice 3) ⁽⁴⁾.

Las condiciones en que se obtuvieron los espectros se dan a continuación:

XPS.-

- Potencia de la fuente de rayos X 400w (energía de los electrones 10KeV; corriente 40mA).
- Mg $K_{\alpha_{1,2}}$ ($h\nu=1253,7\text{eV}$)
- CMA en modo -XPS
- $E_{\text{pas}}=100\text{eV}$ y 25eV para espectros globales y líneas individuales respectivamente.
- Diámetro de la superficie analizada $\approx 2,5\text{mm}$.
- Como intensidad de la señal se midió la superficie bajo la línea después de restar el ruido.

AES.-

- Cañón de electrones con energía 2 ó 3KeV corriente 5-10 μ A y diámetro del haz de electrones <100 μ A.
- CMA en modo-AES.
- La intensidad de la señal corresponde a la altura pico a pico en la distribución $dN(E)/dE$ medida.

Decapaje mediante "sputtering":

- Cañón de iones bombeado dinámicamente (Presión en el recipiente $P_{Ar}=1,3 \times 10^{-4}$ Pa).
- Iones de Ar con energía (0-5KeV) y corriente (0-5 μ A) variable.
- Superficie bombardeada >20mm².

Muestra:

- La normal a la superficie de la muestra forma un ángulo de 30° respecto al haz de electrones y de 50° respecto a la fuente de rayos X.
- Dimensiones.- Longitud \approx 15mm, anchura \approx 5,7mm.

2.3. EXPERIMENTOS

Todas las muestras analizadas se hallaban cubiertas por una capa de contaminación. Su espesor y composición se determinó en algunos casos mediante el método descrito en el apéndice 3.

Mediante el decapaje de la superficie con iones de Argon se obtuvieron perfiles de concentración, que permitieron estudiar la cinética del "sputtering" preferencial del oxígeno (Cap. 3.2.1). Una vez establecido el equilibrio, se estudió el espesor y la composición de la capa superficial alterada mediante el método descrito en el apéndice 3.

Así mismo estos perfiles de concentración permiten estudiar la interfase óxido/metál y la resolución en profundidad del método bajo diferentes condiciones experimentales (Cap. 3.2.3).

El efecto de reducción del óxido ocasionado por el "sputtering" preferencial del oxígeno se investigó con ayuda del desplazamiento en energía y de la variación de la forma de las líneas XPS y AES (Cap. 3.5.2. y 3.6).

Con XPS se obtuvieron perfiles de concentración donde el estado químico de los elementos queda determinado, y complementando así los perfiles obtenidos por AES (Cap. 3.5.1).

III. RESULTADOS

3.1. ESTUDIO DE LA CONTAMINACION SUPERFICIAL

Los espectros de la Fig. 3.1. obtenidos para una muestra de Nb_2O_5 directamente tras su introducción en el sistema de vacío, muestran que la contaminación superficial consta principalmente de carbono (probablemente hidrocarburos). El análisis de la línea XPS correspondiente al oxígeno $\text{O}(1s)$ muestra claramente (Fig. 3.2) que está formada por dos componentes cuya diferencia en energía, de aproximadamente 1,6eV, corresponde a dos estados de enlace diferentes. La línea con la energía de enlace menor ($E_b=530,8\text{eV}$) se adscribe a $\text{O}(1s)$ en forma de óxido, mientras que el componente de energía de enlace mas alta ($E_b=532,4\text{eV}$) corresponde a oxígeno en forma de hidróxido^(38,58).

Hidrógeno no puede ser detectado por ninguno de los métodos espectroscópicos utilizados⁽⁸⁶⁾, pero su presencia en las superficies de las muestras fue observado por Magee⁽⁵⁹⁾ con SIMS.

Se puede por tanto concluir, que carbono, oxígeno, hidrógeno y sus posibles compuestos son los principales contaminantes superficiales de los óxidos estudiados.

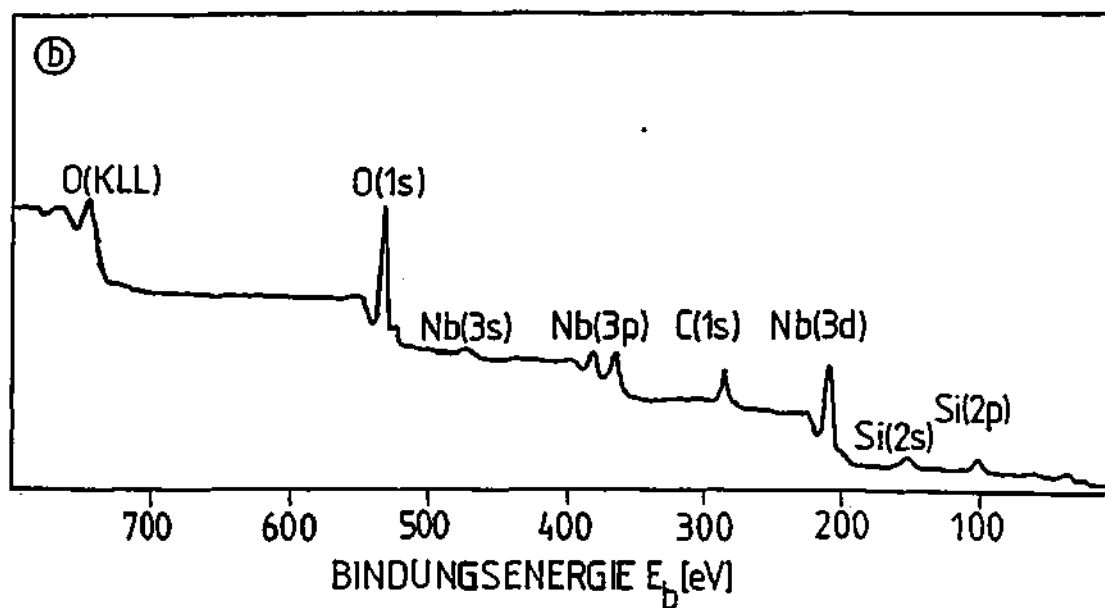
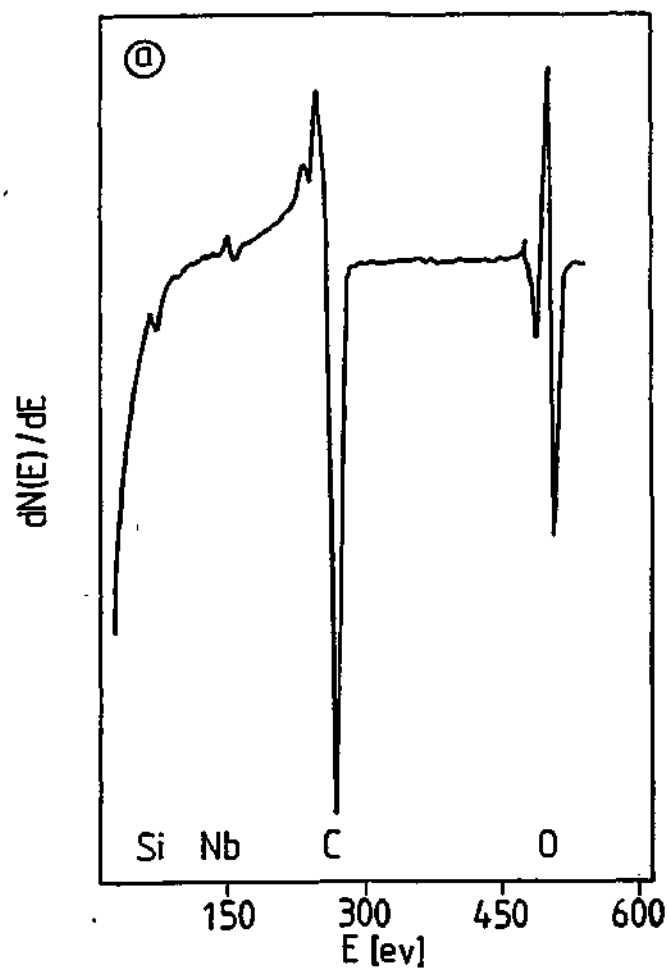


Fig.3.1.- Espectros de la superficie de una muestra de Nb_2O_5 . a) AES b) XPS

Esta capa de contaminación depende del tratamiento de la muestra y de las condiciones de vacío y está causada principalmente por los residuos del último tratamiento de limpieza (Cap. 2.1.2) y por su contacto con la atmósfera del laboratorio.

Del espectro AES en la Fig. 3.1 se puede observar que debido a esta contaminación, la señal de Niobio aparece muy débilmente. En el caso de XPS se obtiene una señal mayor debido a una energía cinética mas elevada (mayor profundidad de información) ⁽⁶⁰⁾.

Una estimación del espesor de la capa se puede obtener a partir del espectro AES de la Fig. 3.1. Debido a la débil detección de la señal correspondiente al Nb, procedente del óxido de Niobio Nb_2O_5 , se puede estimar que la capa de contaminación es del orden de $2\lambda_{Nb}^{ef} < d < 3\lambda_{Nb}^{ef}$, es decir entre 1,5 y 2,0nm para $\lambda_{Nb}^{ef} = 0,7nm$ ⁽⁶⁰⁾. Una mas exacta determinación del espesor de esta capa de contaminación se puede obtener mediante el estudio de las intensidades de las diferentes líneas en función del ángulo de emisión ψ (Apéndice 3). Para el caso de la línea O(1s) la Fig. 3.2. muestra esta dependencia. Se reconoce de tal figura que la línea correspondiente al hidróxido ($E_b = 532,4eV$) se detecta preferentemente con respecto a la línea $E_b = 530,8eV$ (óxido) a medida que aumenta ψ , lo cual demuestra su carácter mas superficial. La razón de las intensidades $O_{1s}(530,8eV)/O_{1s}(532,4eV)$

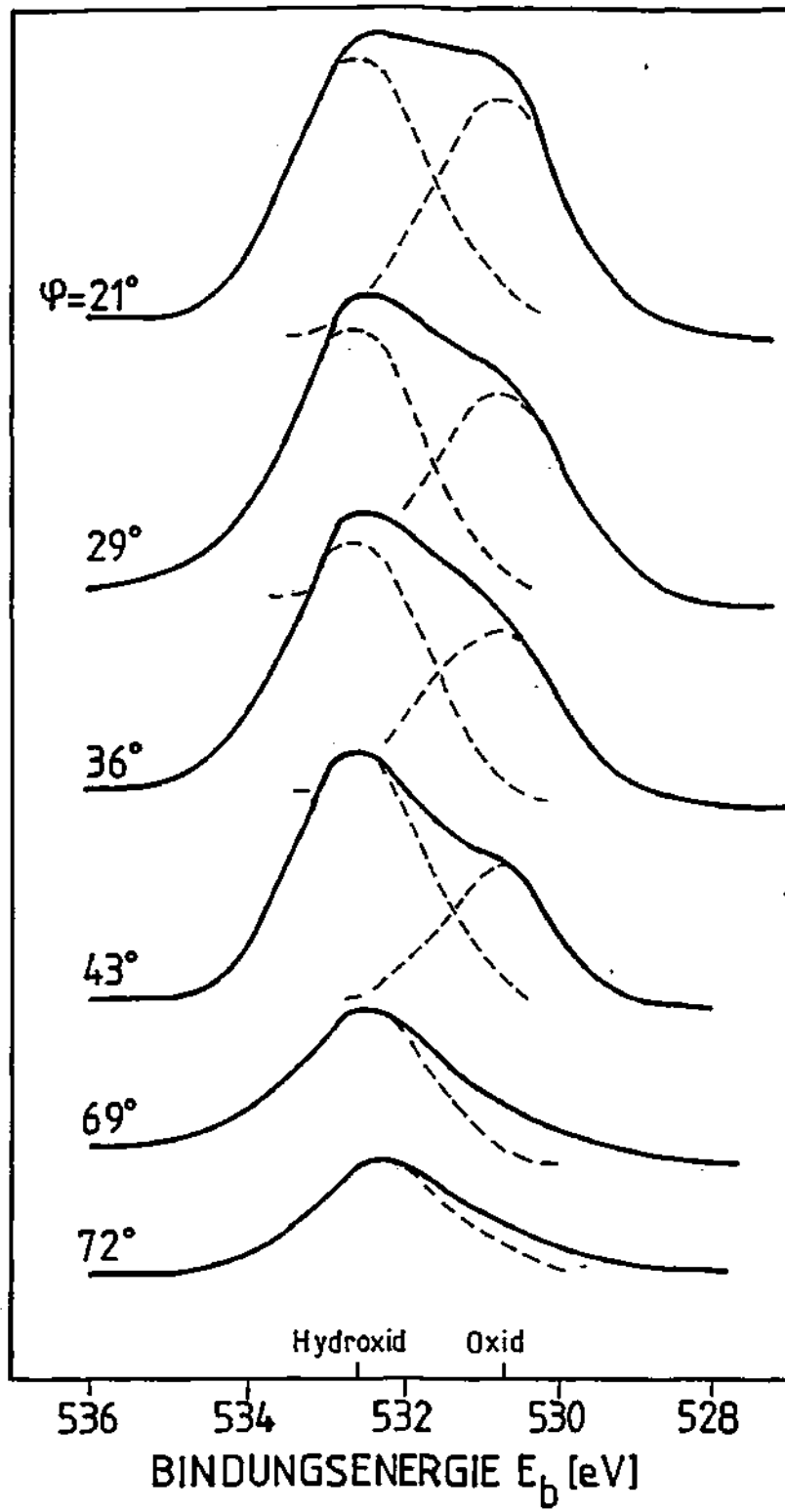


Fig.3.2.-Espectro de la línea O(1s) para diferentes ángulos de emisión

y C_{1s}/O_{1s} (532,4eV) se han representado en la Fig. 3.3 en función de θ y ϕ . Puesto que las líneas poseen todas la misma simetría (tipo S), la figura puede interpretarse directamente como una capa de contaminación formada por carbono y grupos OH distribuidos uniformemente y un sustrato formado por el óxido de Niobio. Además si suponemos que la contaminación se halla distribuida según una función escalón resulta según eq. A.19 y A.20 que la razón entre las señales procedentes de la superficie I_O y del sustrato I_S ^(60,62) cumple

$$I_O/I_S = \exp (d/\lambda^{ef}) - 1 \quad (3.1)$$

donde λ^{ef} viene dada por eq. A.15 y A.16. El ajuste de los resultados experimentales de la fig. 3.3 con la eq. 3.1 determina $d=2,0 \pm 0,5$ nm.

Así pues y concluyendo resulta que bajo las condiciones de preparación descritas en el Cap. 2.11, las muestras quedan recubiertas de una capa formada por carbono y grupos OH y de un espesor entre 1 y 3nm.

Este tipo de contaminación es inevitable para todas las muestras que se hallan en contacto con la atmósfera, e impide la determinación de señales standard en muestras homogéneas. En el caso de los óxidos pudo comprobarse un efecto protector contra la reducción durante el bombardeo con electrones ^(63,64).

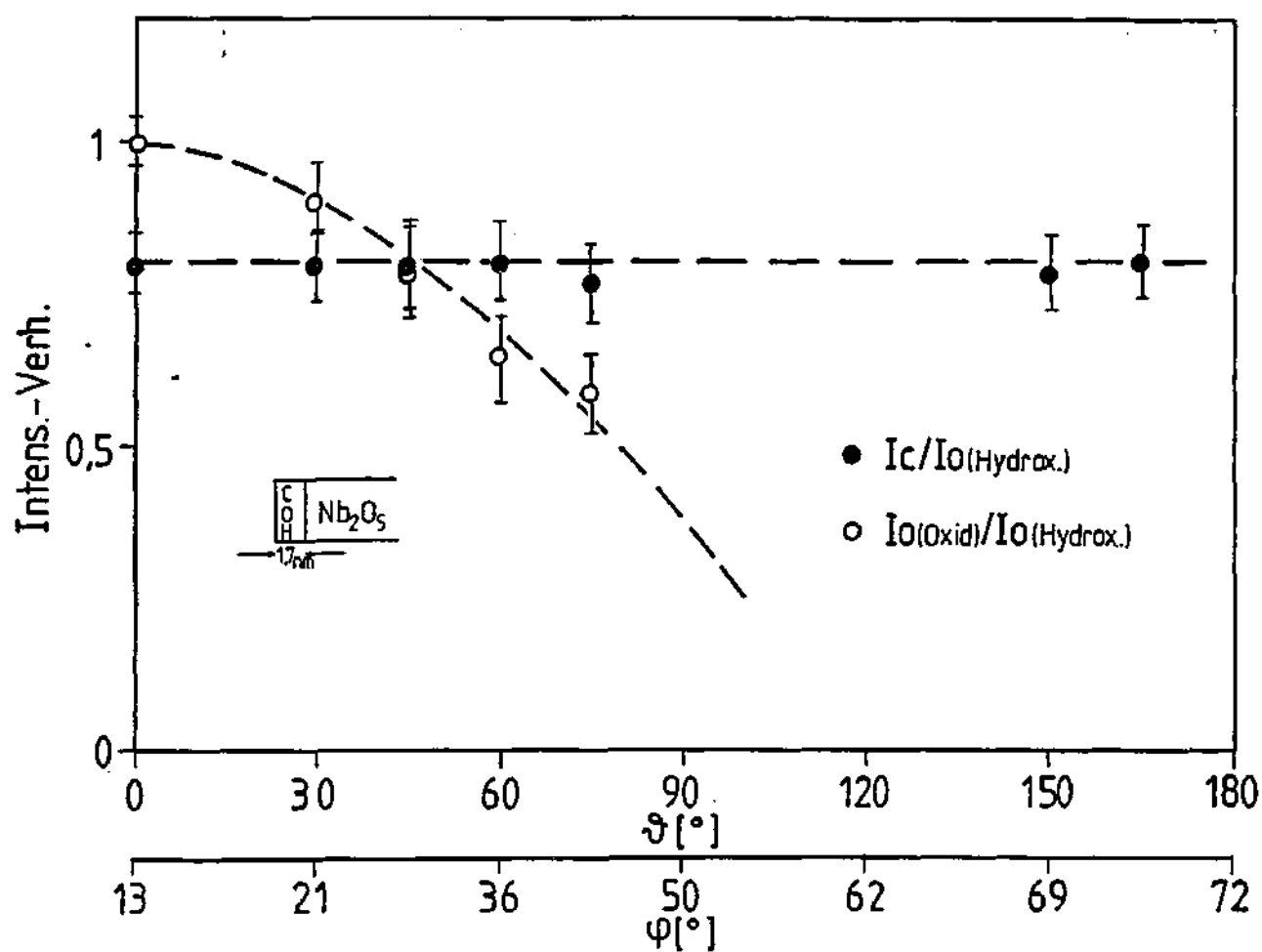


Fig. 3.3.- Razón de intensidades C(1s)/O(1s)_{óxido}, O(1s)_{óxido} / O(1s)_{Hidróxido} en función del azimut y ángulo de emisión .

3.2. PERFILES DE CONCENTRACION CON AES. (Ta_2O_5 , Nb_2O_5)

Un perfil de concentración típico obtenido mediante AES se ha representado en la fig. 3.4. Se muestra la amplitud pico a pico de las señales correspondientes a diferentes elementos en función del tiempo de "sputtering".

La suposición de una velocidad de sputtering constante, calculada a partir del espesor conocido del óxido, permite transformar el tiempo de sputtering en profundidad⁽³⁾. La cuantificación de las intensidades en concentración de los respectivos elementos permite entonces la determinación de un perfil de concentración aparente $C'(Z')$ que en general no se corresponde con el perfil real $C(Z)$ sino que viene determinado por los efectos distorsionantes del bombardeo iónico^(3,5,13).

El perfil de la fig. 3.4 se ha dividido en tres zonas según una proposición de Mathieu^(11,26): Transitorio (I), equilibrio (II) e Interfase (III).

La zona mas externa (I) viene caracterizada por la rápida desaparición de la señal de carbono y las variaciones que se observan en las señales correspondientes al Nb y al oxígeno (11).

Entre las causas de esta zona transitoria (I) cabe destacar:

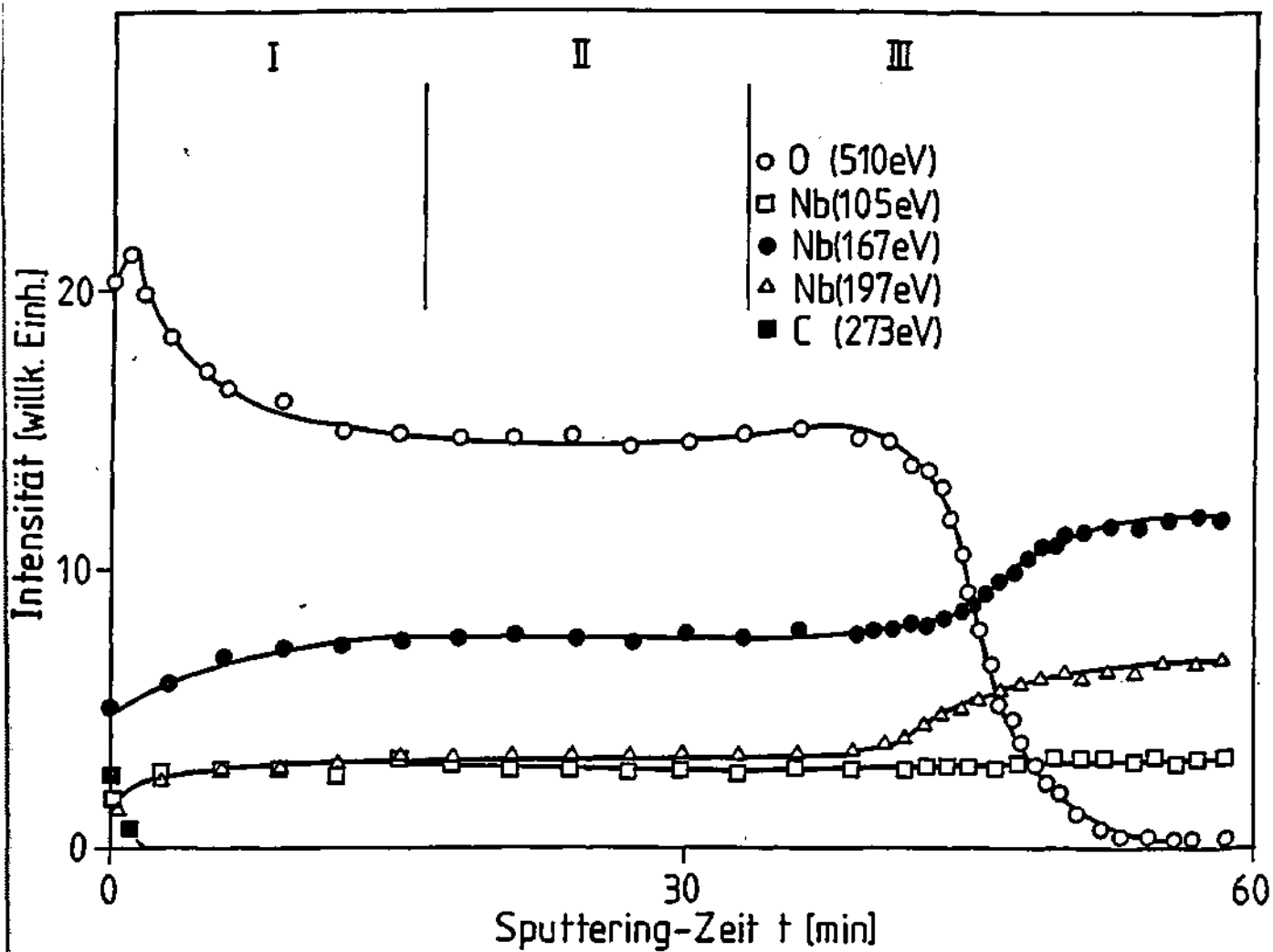


Fig.3.4.- Perfil de concentración de una muestra de Nb_2O_5 (30 nm) Obtenido mediante AES y 0,5 Kev Ar^+ . I \equiv transitorio; II \equiv equilibrio, III \equiv interfase.

a) La presencia de la capa de contaminación que interrumpe la homogeneidad de la muestra. Se discutió en 3.1.

b) La implantación de iones primarios que además ocasiona variaciones en la velocidad de decapaje hasta que alcanzan el equilibrio (65) y

c) Sputtering preferencial de los átomos de oxígeno con respecto a los del metal correspondiente (11,31,41).

Tras el sputtering de una determinada capa se alcanza un estado estacionario en la composición superficial de la muestra ($I(t)=cte$). Así mismo la velocidad de decapaje es constanante (zona II). Si el proceso de sputtering continúa se alcanza la interfase óxido/metal caracterizada por la rápida caída de la amplitud de la señal de oxígeno y el aumento de la correspondiente a las transiciones de los átomos metálicos (zona III) (11,26).

La anchura de las distintas zonas depende de la muestra y de las condiciones experimentales⁽²⁶⁾. En el caso de que el espesor de la capa de óxido sea sólo del orden del correspondiente a la zona I, no se obtiene ninguna zona de equilibrio y la interfase aparece totalmente distorsionada.

La fig. 3.5 muestra dos perfiles correspondientes a dos muestras análogas de Ta_2O_5 de 30nm de espesor, obtenidos por bombardeo con iones de Ar de 2KeV y 5KeV respectivamente.

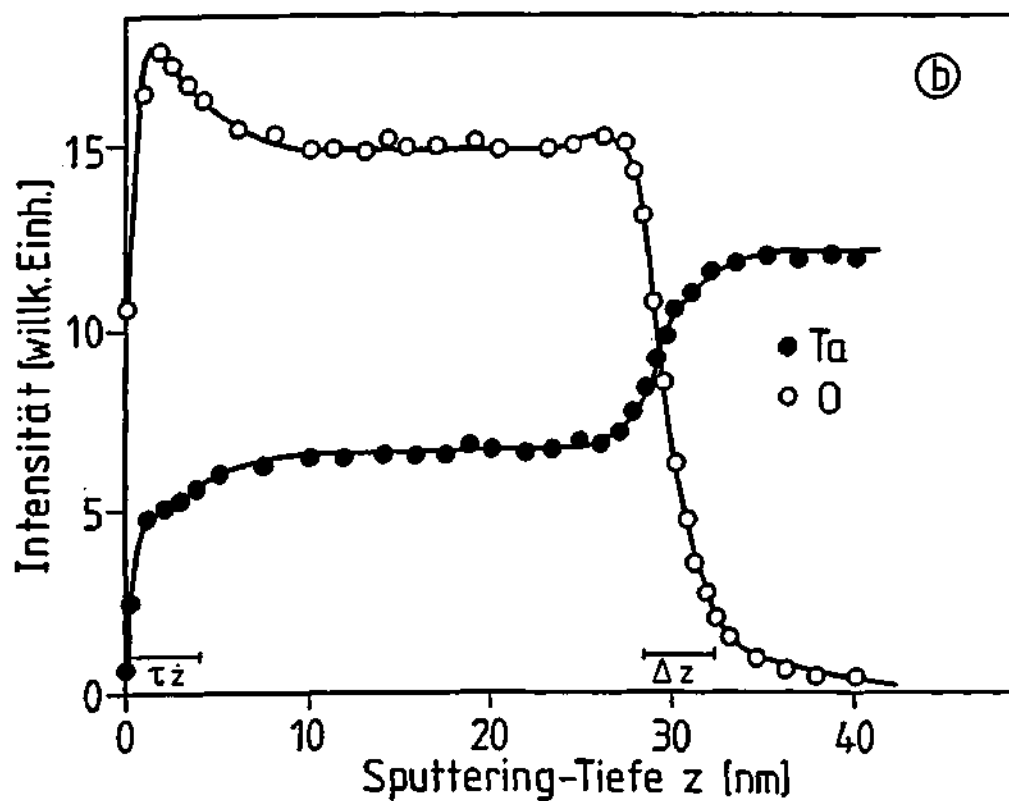
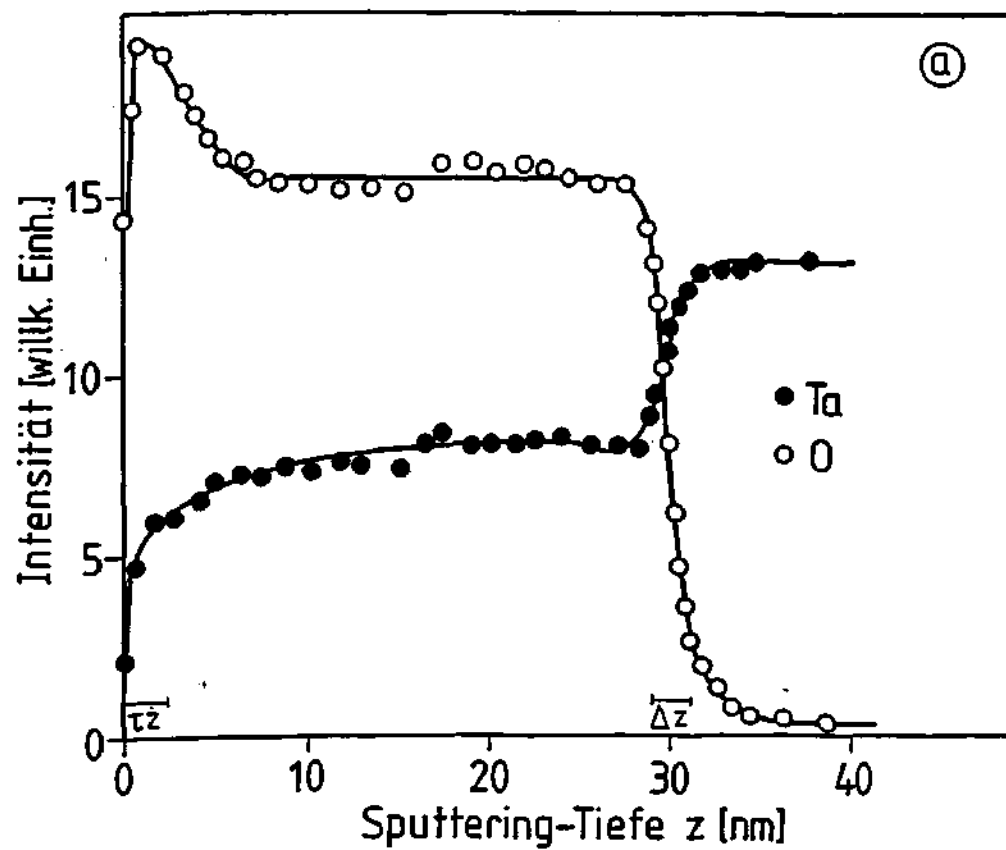


Fig.3.5.- Perfil de concentración de una muestra de Ta_2O_5 obtenido mediante AES y a) 2 Kev Ar^+ , b) 5 Kev Ar^+

Comparando se observa que el perfil b) muestra una zona I y III mas anchas que el perfil a). Además la relación I_{Ta}/I_O en la zona II es diferente en ambos casos. Puesto que esta razón es proporcional a la concentración^(10,67), se concluye que la composición de la superficie en ambos casos es diferente.

3.2.1. Transitorio

3.2.1.1. Modelo para la descripción del transitorio observado en los perfiles de óxidos.

Una descripción del transitorio observado en el sputtering de aleaciones metálicas mediante un modelo desarrollado por Ho et al⁽¹⁷⁾ ha sido empleado con éxito por varios autores^(17,11). La aplicación de este modelo a óxidos no se ha realizado a pesar de que el sputtering selectivo del oxígeno es un efecto conocido. El impedimento principal para su aplicación directa es la hipótesis de que la muestra solo emite átomos durante el proceso de sputtering. Sin embargo en el caso de óxidos como Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 etc la contribución de moléculas del tipo MeO no puede considerarse despreciable^(68,69)

Es por ello, por lo que el modelo de Ho et al.⁽¹⁷⁾ fue modificado para considerar esta característica particular de determinados óxidos.

Se busca la variación con el tiempo de la concentración de átomos Me, $m(t)$ en la superficie de un óxido homogéneo Me_2O_5 durante el proceso de sputtering.

Se supone que:

- el óxido emite solamente Me, O, y MeO con velocidades de sputtering S_{Me} , S_{O} y S_{MeO} (átomos/ion) ⁽⁶⁹⁾. Cumpliéndose:

$$S_T = S_{\text{Me}} + S_{\text{MeO}} + S_{\text{O}} \text{ (átomos/ion)} \quad (3.2)$$

- la variación de la composición tiene lugar en la superficie de la muestra y como consecuencia de la homogeneización (atomic-mixing) producida por los iones incidentes se extiende a una capa de espesor δ ⁽¹⁷⁾.
- la variación de densidad es despreciable.

Con estas hipótesis, el establecimiento del balance de masa en la capa superficial de espesor δ , nos lleva a:

$$\begin{aligned} \frac{dm(t)}{dt} = J/\delta [& -S_{\text{Me}}m - 1/2S_{\text{MeO}}m(1-m) + S_{\text{Me}}mC + 1/2S_{\text{MeO}}(1-m)mc + S_{\text{O}}(1-m)c + \\ & + 1/2S_{\text{MeO}}m(1-m)C] \end{aligned} \quad (3.3)$$

Ecuación diferencial que nos describe la variación de la concentración de átomos de Me con el tiempo, en función de la concentración en volumen C, y las velocidades de sputtering. J es la densidad de corriente del haz de iones incidentes (iones/cm²sg).

Las distintas contribuciones son:

$$J|S_{Me}^{m+1/2}S_{MeO}^{m(1-m)}| \propto \text{n}^\circ \text{ de átomos Me emitidos.}$$

$$J|S_{Me}^{m+1/2}S_{MeO}^{m(1-m)}|C \propto \text{n}^\circ \text{ de átomos Me emitidos sus- tituidos por átomos Me del sus- trato.}$$

$$J|S_O^{(1-m)+1/2}S_{MeO}^{m(1-m)}|C \propto \text{n}^\circ \text{ de átomos O emitidos sus- tituidos por átomos Me del sustra- to.}$$

La ecuación 3.3 describe la variación buscada y comparándola con la ec. 1 en (17) se observa:

- La eq. 3.3 no es lineal en m.
 - La eq. 1 en (17) es un caso límite de eq. 3.3 para A=0.
- Este caso corresponde a $S_{MeO}=0$ ó $C=1/2$.

La solución de eq.(3.3) con la condición inicial de un óxido homogéneo $m(t=0)=C$ se discute en el apéndice 5, donde por sencillez se hicieron las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned}
A &= J/\delta |S_{MeO}(1/2-C)| \\
B &= J/\delta |S_{MeO}(C-1/2)-S_O C+S_{Me}(C-1)| \\
D &= J/\delta (S_O C) \\
\Delta &= 4AD-B^2 \\
K &= \frac{2Ac+B-\sqrt{-\Delta}}{2Ac+B+\sqrt{-\Delta}}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Sólo en el caso $\Delta \leq 0$ se obtiene una solución estacionaria dada por:

$$m(t) = (c-m_\infty) \left[\frac{1-K}{\exp(-\sqrt{-\Delta}t) - K} \right] \exp(-\sqrt{-\Delta}t) + m_\infty \tag{3.5}$$

$$m_\infty = \frac{-B-\sqrt{-\Delta}}{2A} \tag{3.6}$$

En el caso $K \gg 1$ la eq. (3.5) puede aproximarse:

$$\begin{aligned}
m(t) &= (c-m_\infty) \exp(-t/\tau) + m_\infty \\
1/\tau &= \sqrt{-\Delta}
\end{aligned} \tag{3.7}$$

La eq. 3.5 y 3.7 describen la variación de la concentración de Me en el transitorio. Aunque la eq. 3.7 muestra la misma dependencia funcional que la obtenida por Ho et al. (17), en este caso τ y m_∞ vienen determinados por relaciones mas complejas que las correspondientes en (17).

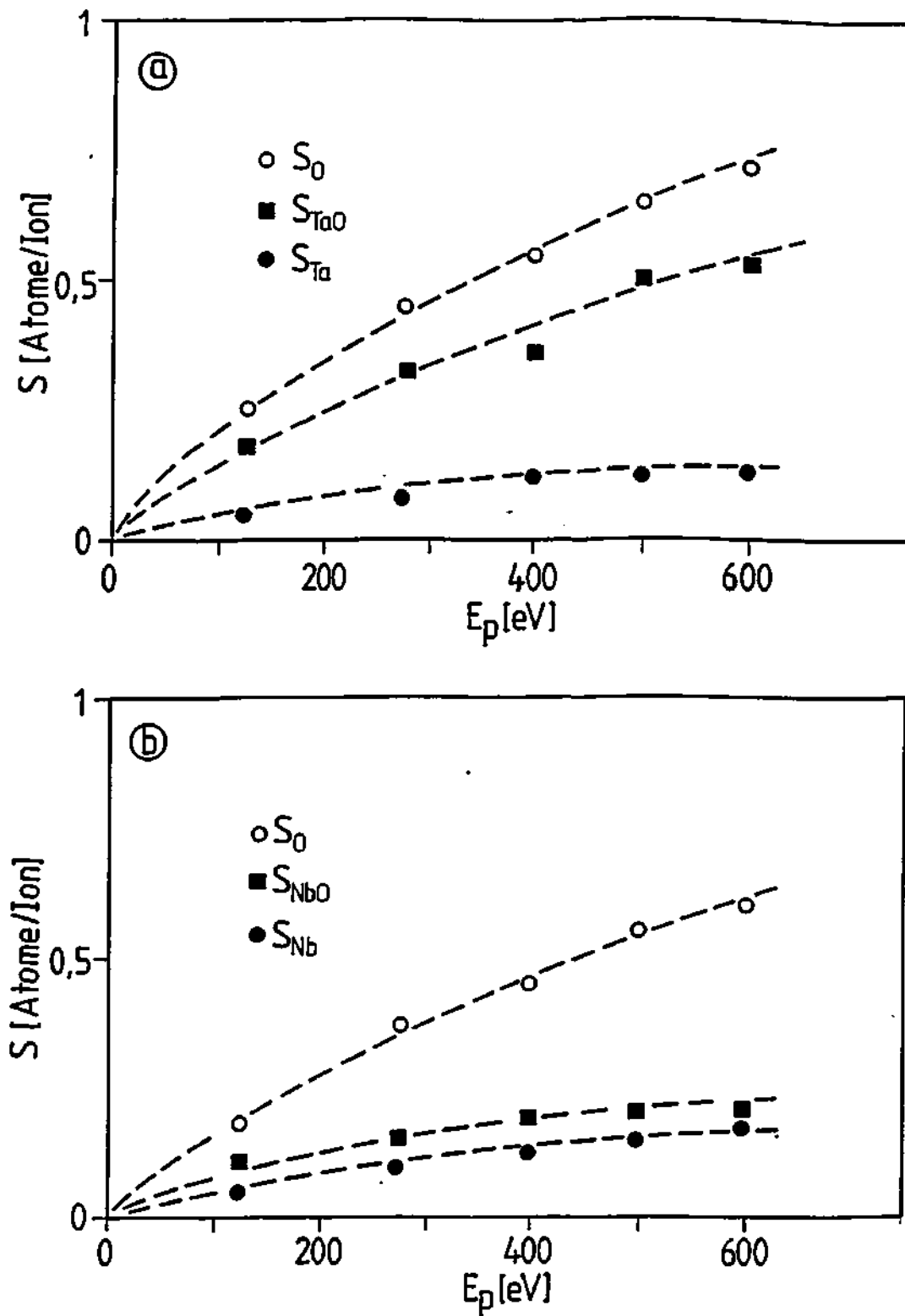


Fig.3.6 .- Velocidades de sputtering parciales S para bombardeo con Ar^+ en función de su energía E_p , a) Ta_2O_5 , b) Nb_2O_5 . Según /41, 69/.

La aplicación de 3.5 se extiende a todos los óxidos o compuestos cuya contribución de moléculas diatómicas al material emitido durante el proceso de sputtering no sea despreciable (68,69). La aplicación de 3.7 requiere además la condición $K \gg 1$.

Esta última condición se deja comprobar en el caso de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 para energías menores de 600eV utilizando los valores, publicados por Oechsner^(41,69) y representados en la fig. 3.6, de las velocidades de sputtering individuales. Para $c=2/7$ y los valores de la fig. 3.6 se obtiene $|\delta/J|^2 \cdot \Delta < 0$ para ambos óxidos, cumpliendo por tanto la condición $\Delta < 0$, requerida. Así mismo y en este rango de energías se obtienen valores de K entre 10 y 20 que justifican el uso de 3.7.

3.2.1.2. Transitorio(I) en función de la energía de los iones incidentes

Para determinar $R_o = |I_{Me}/I_o|_{t=0}$ para el pentóxido sin el efecto de la contaminación es posible la aplicación de un método de extrapolación que ya fue usado por Ho et al.⁽¹⁷⁾ en aleaciones Cu/Ni.

De la eq.A.30 se obtiene para R_t

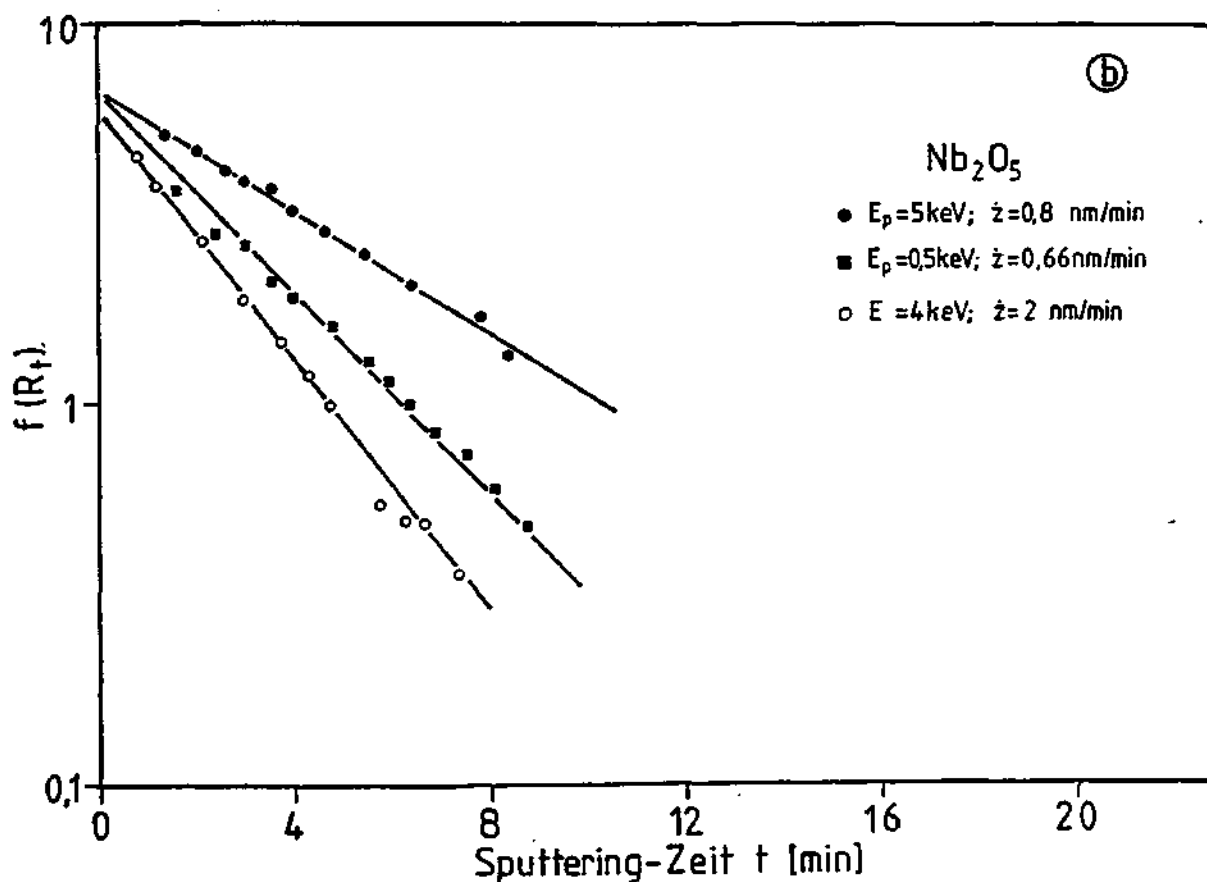
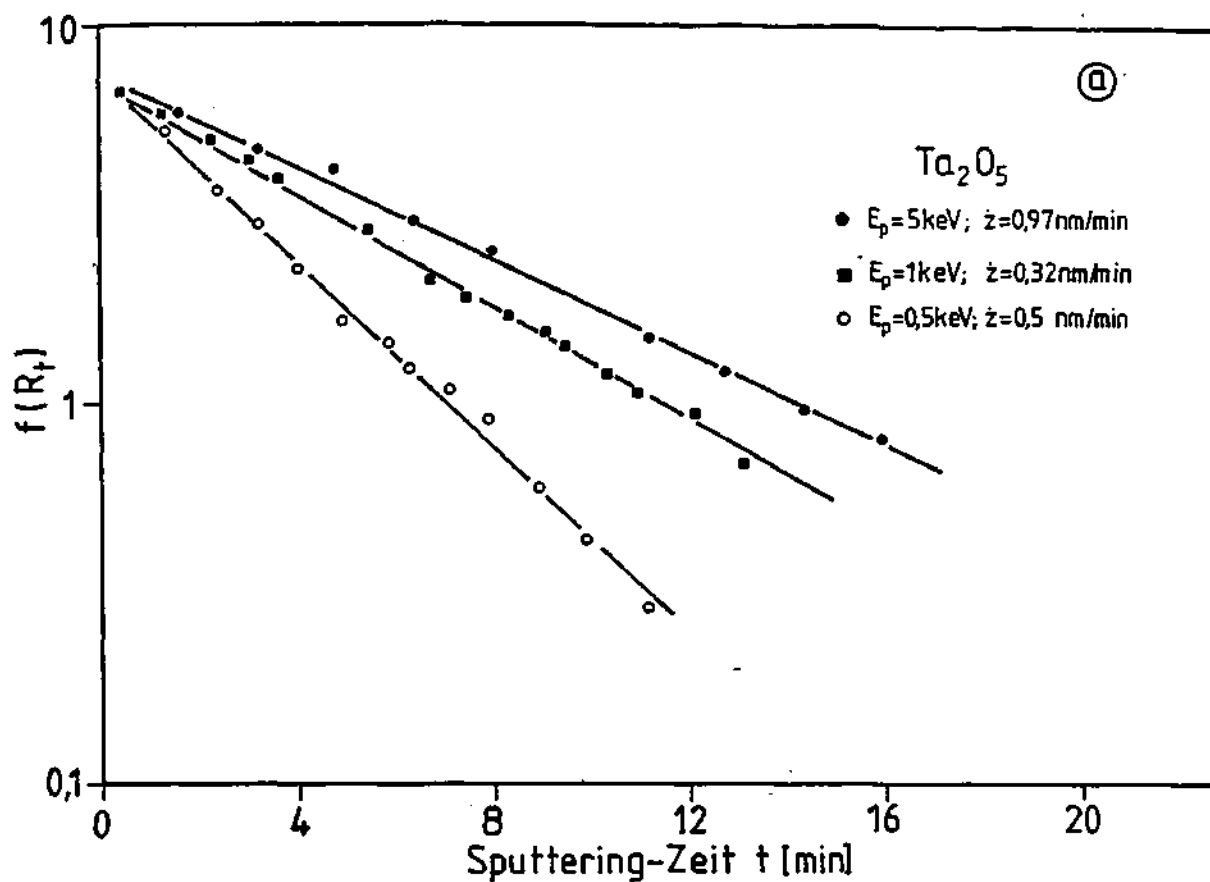


Fig.3.7.- $P(R_t) = \ln \frac{R_t - R}{(R_0 - R)(R_t C_0(1 - C_0))}$ en función del tiempo de sputtering. a) Ta_2O_5 b) Nb_2O_5 .

$$\ln \frac{R_t - R_\infty}{(R_0 - R_\infty)(R_0(1-C) + R_t C)} = \ln 1/R_0 - t/\tau \quad (3.8)$$

que en una representación semilogarítmica de la función

$\ln \frac{R_t - R_\infty}{(R_0 - R_\infty)(R_0(1-C) + R_t C)}$ frente al tiempo de sputtering da una recta. Puesto que el cálculo de $\frac{R_t - R_\infty}{(R_0 - R_\infty)(R_0(1-C) + R_t C)}$ necesita el conocimiento de R_0 , se utilizó un método iterativo de ajuste a los resultados experimentales para su determinación.

Las intensidades obtenidas durante los primeros instantes no se consideran en el proceso de ajuste, pues son las que mas afectadas se hayan por la presencia de la contaminación. Las Fig. 3.7 a) y b) muestran las rectas ajustadas para diferentes muestras de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 respectivamente. El corte con el eje de abscisas y la pendiente determinan $1/R_0$ y τ . En las tablas 3.1 y 3.2 se encuentran los valores de R_0 y τ determinados por este método en función de la energía de los iones incidentes de Argón.

Así mismo se dan R_0/R_∞ y el producto τz , en columnas adyacentes. En el caso del óxido de tantalio (tabla 3.1), se dan además valores del rango de penetración de los iones incidentes, publicados en la literatura^(33,70).

Tabla 3.1.- Ta_2O_5 .- τ , τ_z , R_O/R_∞ en función de la energía de sputtering. E_p y espesor de la muestra z_O .

Probe	z_O [nm]	E_p [KeV]	τ [min]	τ_z [nm]	R_O	R_O/R_∞	$R_p^{1)}$ [nm]	$R_p^{2)}$ [nm]
a)	30	0,5	3,3	1,7	0,13	0,27	0,48	$0,05 \pm 0,6$
b)	10	1,0	5,9	1,9	0,14	0,34	0,82	$0,8 \pm 0,3$
c)	30	3,0	4,0	2,6	0,16	0,43		
d)	30	5,0	4,4	4,3	0,13	0,44		$4 \pm 0,25$
e)	30	1,0	7,4	1,5	0,16	0,30	0,82	$0,8 \pm 0,3$
f)	30	2,0	4,4	2,4	0,16	0,35	1,33	$1,5 \pm 0,3$
g)	30	3,0	5,6	3,2	0,18	0,39		
h)	30	5,0	3,0	3,0	0,18	0,39		$4 \pm 0,25$
i)	100	3,0	5,0	3,5	0,18	0,40		
1) Ar^+	Ta_2O_5	/33/						
2) K^+	Ta_2O_5	/70/						

Tabla 3.2.- Nb_2O_5 .- τ , τ_z , R_0 , R_0/R_∞ en función de la energía de sputtering E_p y espesor de la muestra z_0 .

Probe	z_0 [nm]	E_p [KeV]	τ [min]	τ_z [nm]	R_0	R_0/R_∞
a)	30	0,5	3,3	1,8	0,15	0,3
b)	10	1,0	5,8	2,0	0,13	0,39
c)	30	2,0	1,8	2,7	0,13	0,45
d)	30	4,0	2,4	5,2	0,16	0,46
e)	30	5,0	5,4	4,3	0,15	0,48

El cociente R_0/R_∞ se representa en función de la energía incidente en forma separada para los dos óxidos Ta_2O_5 y Nb_2O_5 en la fig. 3.8. Los valores de τ_z^2 se han representado conjuntamente en la fig. 3.9. τ_z^2 es una medida del espesor de muestra que debe ser decapado antes de alcanzar la zona de equilibrio⁽¹⁷⁾. τ_z^2 está relacionado con δ a través de la eq.3.4. Así mismo es de esperar la correlación con el rango en profundidad de los iones incidentes, pues la zona de dañado de tales iones se extenderá en una región de ese orden o mayor en el caso de que intervengan procesos de difusión. τ_z^2 varía entre 1nm y 4nm para energías de los iones incidentes entre 0,5 y 5KeV, de una forma no lineal, tal y como muestra la fig. 3.9 donde una dependencia del tipo $E_p^{1/2}$ se ha sugerido.

Puesto que la determinación de δ mediante la eq. 3.4 presupone el conocimiento de J y de cada una de las velocidades de sputtering S_{Me} , S_{MeO} y S_O , que no son asequibles en nuestros experimentos, se estimó el valor de δ a partir de la relación τ_z^2/R_p de la tabla 3.1. Así en el Cap. 3.2.2, se usó la aproximación $\tau' \approx 2\delta$.

3.2.2. Composición en la zona de equilibrio II.

Tras un tiempo de sputtering t del orden de 2τ se alcanza el estado estacionario característico de la zona II

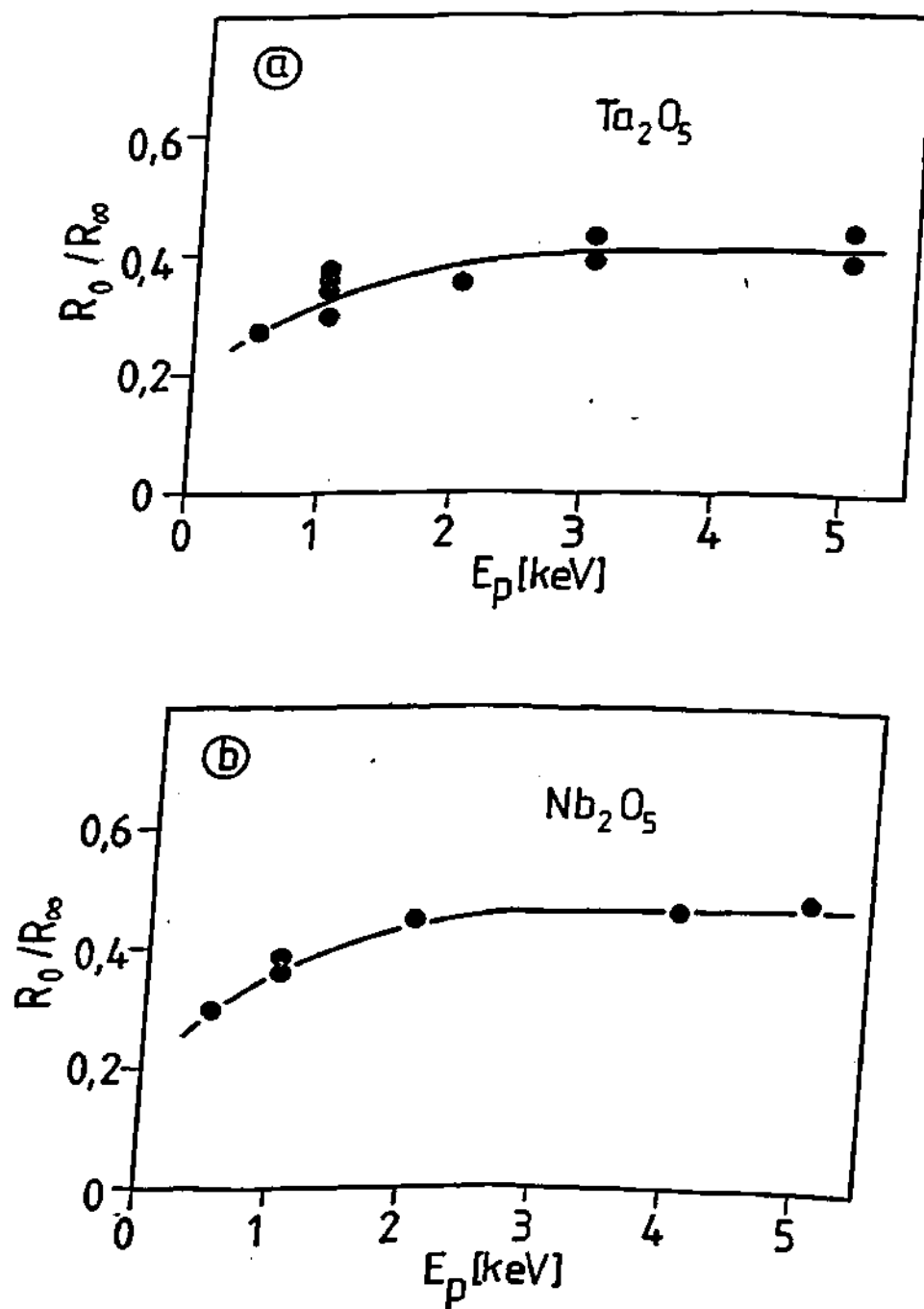


Fig. 3.8.- R_0/R en función de la energía de los iones incidentes. a) Ta_2O_5 , b) Nb_2O_5 .

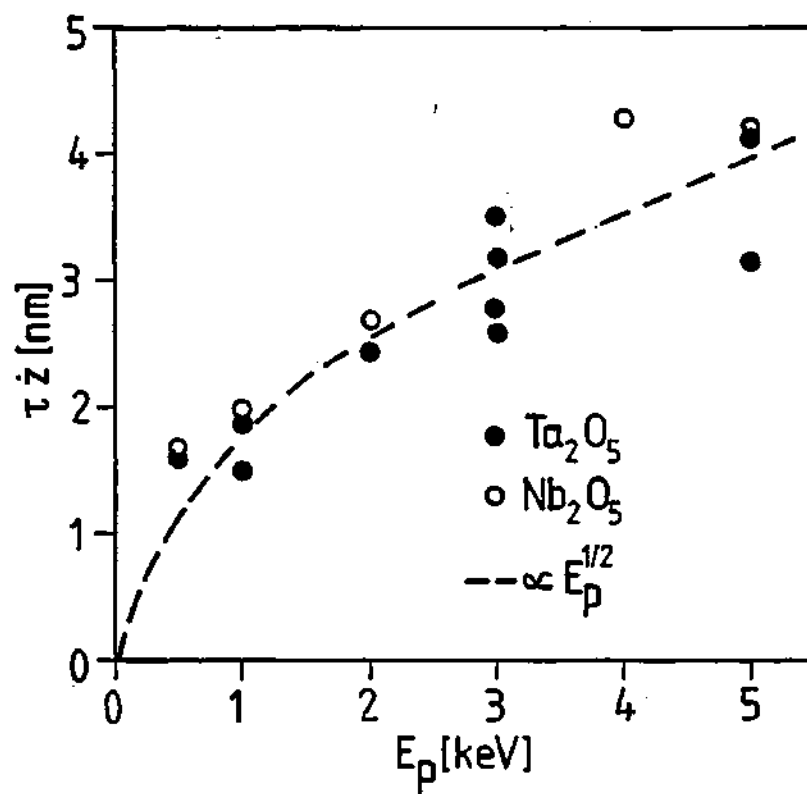


Fig. 3.9.- Espesor del transitorio (I) en función de la energía de los iones incidentes.

y caracterizado por un valor constante de la relación entre las intensidades R_{∞} .

A partir del valor R_0 obtenido en el apartado anterior para el óxido homogéneo Me_2O_5 es posible determinar la composición de la superficie de la muestra, representada por R_{∞} .

Supuesto que el espesor de la capa superficial, cuya composición ha sido alterada con respecto a la del volumen, es mayor que la profundidad de información de los electrones Auger ($\delta > 2\lambda^{ef}$) se cumple (10,66,71)

$$\frac{(X_{Me}/X_O)}{(X_{Me}/X_O)_{Me_2O_5}} = \frac{R_{\infty}}{R_0} \quad (3.9)$$

Para $(X_{Me}/X_O)_{Me_2O_5} = 2/5$ y los valores de R_{∞}/R_0 reunidos en las tablas 3.1 y 3.2, se puede obtener muy fácilmente (X_{Me}/X_O) para la zona II a partir de la eq.3.9. Los resultados se han representado en la fig. 3.10 como círculos negros.

Estos valores de la concentración X_{Ta} y X_{Nb} en la superficie de muestras de óxidos bombardeadas hasta alcanzar la zona de equilibrio II, se deben considerar como un valor medio en una capa de espesor del orden de $2nm(.3\lambda_O^{ef})$ (3).

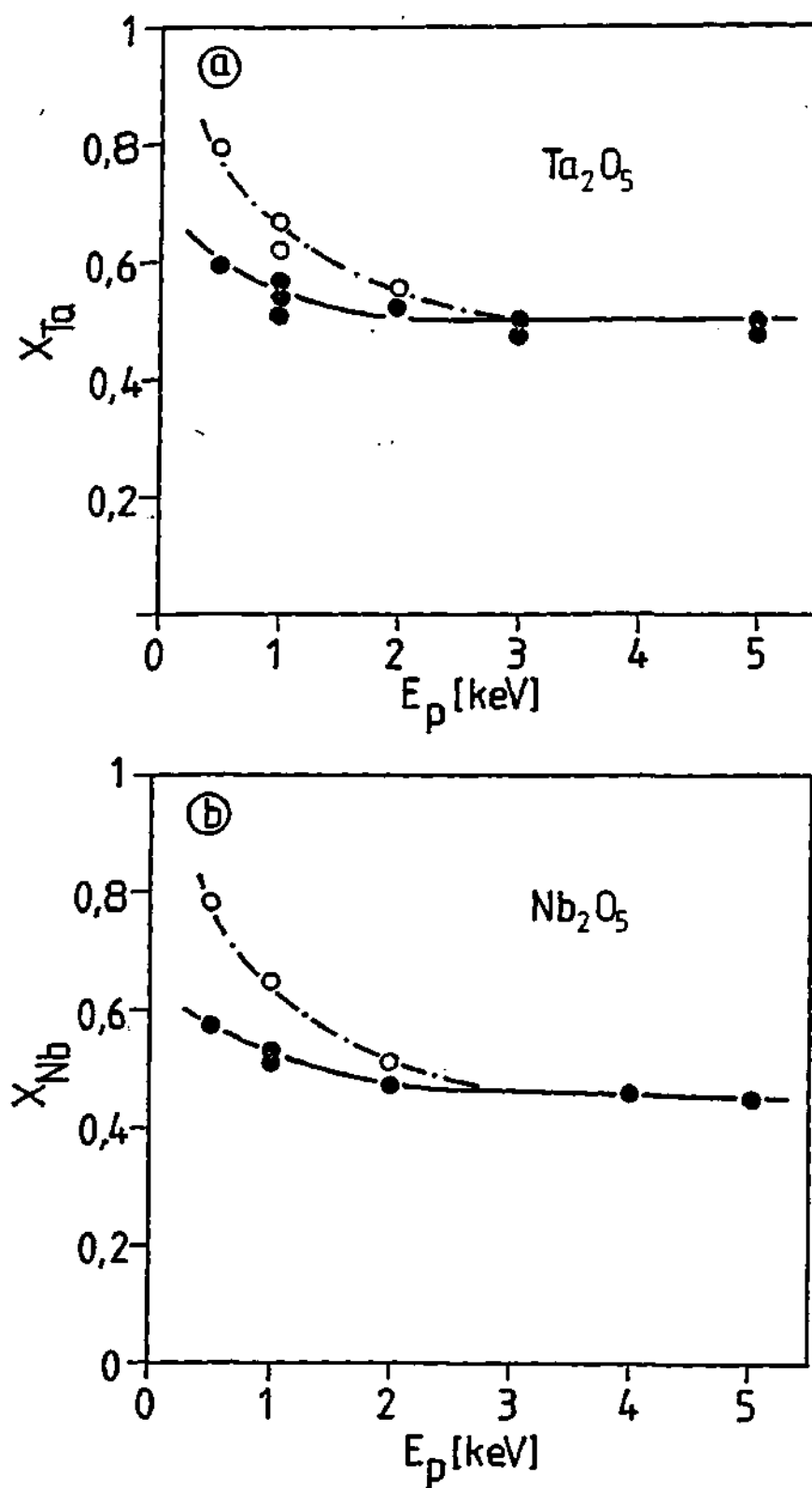


Fig. 3.10.- Fracción molar de Ta y Nb (X_{Ta} , X_{Nb}) en función de la energía de sputtering. La línea punteada considera el efecto de la profundidad de información de los electrones.

Puesto que como ya se discutió, el espesor de la capa alterada es del orden del rango de implantación de los iones incidentes, es de esperar que la concentración de Ta y Nb calculada mas arriba esté infravalorizada para bajas energías.

Una corrección "a posteriori" del efecto del espesor de la capa superficial cuya composición buscamos puede hacerse suponiendo que la muestra se compone de un substrato de composición Me_2O_5 y una capa superficial con una composición media de la forma MeO_x . Según ec. (A.7) se cumple en este caso

$$R_{\infty} = 2,5 R_0 \frac{(X_{\text{Me}} (1 - \exp(-\delta/\lambda_{\text{Me}}^{\text{ef}})) + 2/7 \exp(-\delta/\lambda_{\text{Me}}^{\text{ef}}))}{(X_{\text{O}} (1 - \exp(-\delta/\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}})) + 5/7 \exp(-\delta/\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}}))} \quad (3.10)$$

donde $(X_{\text{O}}/X_{\text{Me}})_{\text{Me}_2\text{O}_5} = 2,5$, $(X_{\text{Me}})_{\text{Me}_2\text{O}_5} = 2/7$ y $(X_{\text{O}})_{\text{Me}_2\text{O}_5} = 5/7$ corresponden a los valores numéricos incluidos en (3.10). $\lambda_{\text{Me}}^{\text{ef}}$ y $\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}}$ se obtienen del apéndice 4. Para los valores de R_{∞}/R_0 de las tablas 3.1 y 3.2 y la aproximación $\delta \approx 1/2 \lambda_{\text{Ta}}^{\text{ef}}$ resultan para X_{Ta} y X_{Nb} los puntos representados por círculos abiertos en la fig 3.10.

Estos resultados muestran una mayor reducción de la superficie para energías $E_p < 2\text{KeV}$ mientras que para $E_p > 2\text{KeV}$ al ser $\delta > 2\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}}$ ambos cálculos coinciden.

3.2.3. Interfase Óxido/metal. Zona III.

El estudio de interfases mediante AES y sputtering puede realizarse cuando los efectos inducidos por el bombardeo iónico son conocidos y pueden corregirse⁽³⁾. La interfase óxido/metal tal y como se obtiene en los perfiles de concentración usuales es el resultado de una serie de efectos que se solapan y que complican tanto su interpretación como su descripción cuantitativa⁽³⁾.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la interfase Ta_2O_5/Ta y Nb_2O_5/Nb en función de la profundidad y de la energía de los iones incidentes.

Como medida de la anchura de la interfase se utiliza el concepto de resolución en profundidad (ver Apéndice 2) $\Delta z = z \Delta t (z = cte)$ o de resolución relativa $\frac{\Delta z}{z_0} = \frac{\Delta t}{t_0} (\dot{z} = cte)$ ^(3,72).

3.2.3.1. Δz en función de la profundidad z_0

Muestras de Ta_2O_5/Ta y Nb_2O_5/Nb de diferentes espesores comprendidos entre 10 y 150nm fueron bombardeadas con iones de Argon de 3KeV y tras la calibración de la velocidad de sputtering a partir del espesor conocido, se midió Δz de la interfase⁽⁷²⁾.

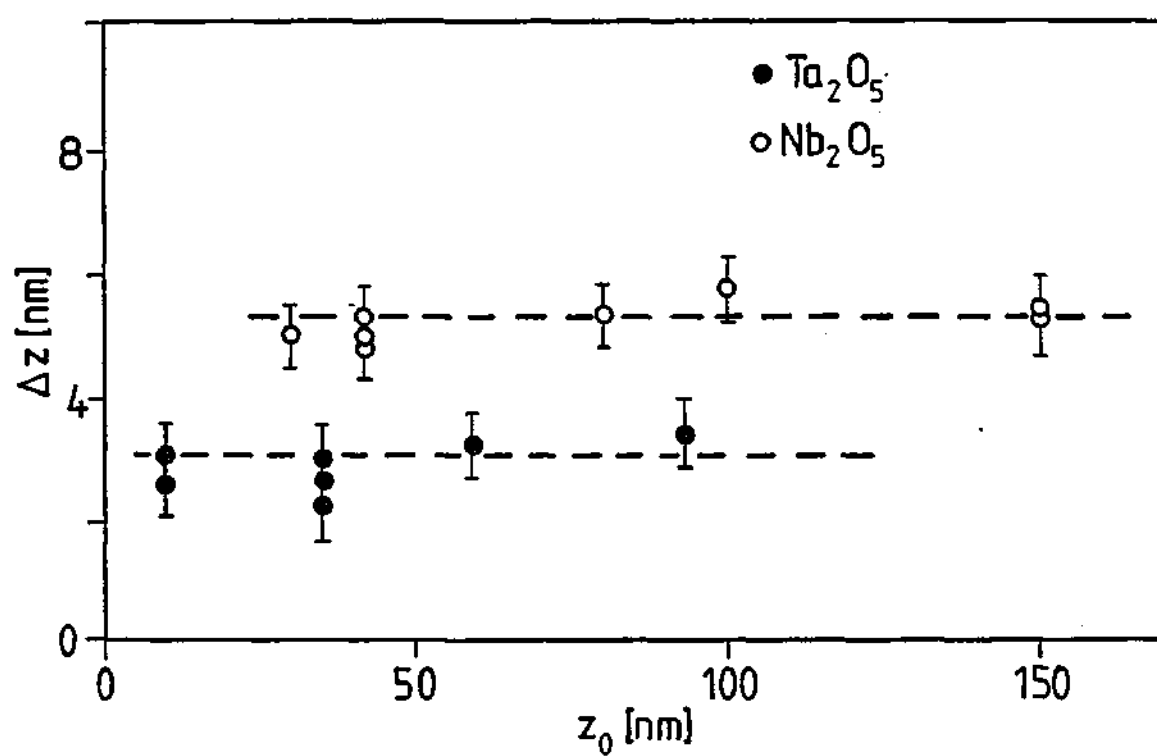


Fig. 3.11.- Resolución en profundidad Z para las interfaces $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ en función del espesor del óxido para 3UeV - Ar^+ .

Los resultados obtenidos para ambos óxidos se han representado en la fig.3.11. En el rango medido $10\text{nm} \leq z_o \leq 150\text{nm}$ y para iones de Ar^+ con incidencia normal y 3KeV de energía se observa un valor $\Delta Z \approx 3\text{nm}$ y 5nm para Ta_2O_5 y Nb_2O_5 respectivamente, independiente de la profundidad a la que se encuentra la interfase.

Esta constancia de la resolución ΔZ implica que los posibles efectos instrumentales son prácticamente despreciables en el rango y bajo las condiciones estudiadas.

3.2.3.2. ΔZ en función de la energía de los iones incidentes

Películas de óxidos de niobio de 42nm y de óxido de tantalio de 30nm se bombardearon con iones de Ar de diferente energía ($2\text{KeV} \leq E_p \leq 5\text{KeV}$) y la anchura de la interfase óxido/metal se estudió en función de E_p . Los resultados se muestran en la fig.3.12. De nuevo hay que destacar que los valores medidos para Nb_2O_5 son casi el doble de los correspondientes a Ta_2O_5 . Así mismo se observa una dependencia de ΔZ con la raíz cuadrada de la energía E_p para ambos óxidos.

3.2.3.3. Interfases $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$

A partir de los resultados obtenidos en 3.2.3.1 y 3.2.3.2 y las dependencias observadas se pueden hacer algunas estimaciones sobre la estructura y anchura natural de la interfase óxido/metal en ambos óxidos cuando se tienen en cuenta los efectos inducidos por los propios iones⁽³⁾.

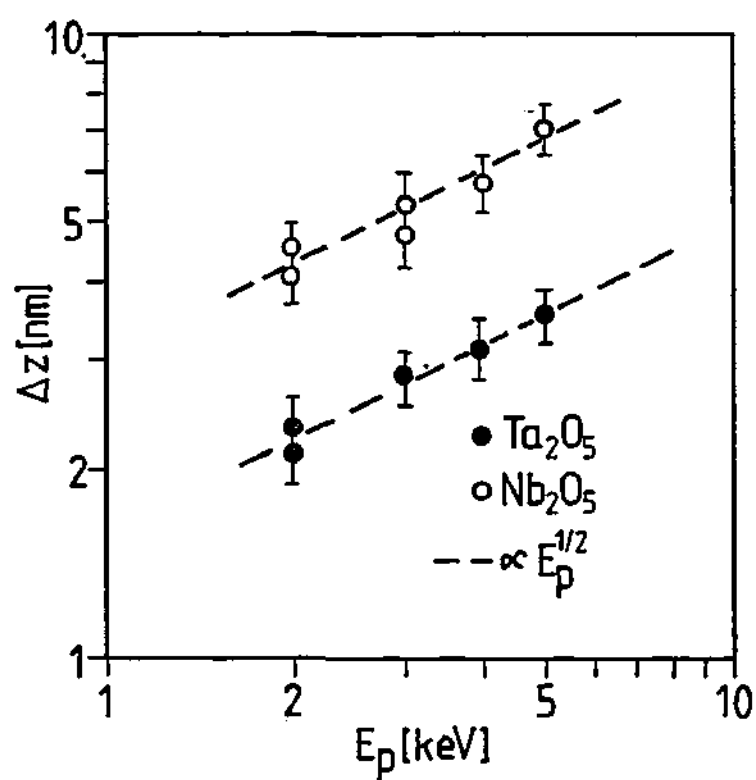


Fig. 3.12.- Resolución Z para las interfases $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ y $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ en función de la energía incidente E_p .

En la fig. 3.13 se han representado las interfases correspondientes a los dos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ en lo que respecta al comportamiento de la señal de oxígeno. Ambas curvas se obtuvieron con iones de Ar de 3KeV de energía.

Queremos hacer notar:

- a) el pequeño máximo que presenta el curso de la señal de oxígeno en ambas interfases pero siendo mas destacado en el caso de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$.
- b) la diferencia en la forma de ambos perfiles.

En la interfase $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ se observa una dependencia de la intensidad de la señal de oxígeno con respecto al tiempo de sputtering del tipo $\exp(-t/\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}})$, con $\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}} \approx 1,5 \pm 0,5 \text{ nm}$. Este valor concuerda bastante bien con el valor calculado según (60) $\lambda_{\text{O}}^{\text{ef}} \approx 1,2 \pm 0,4 \text{ nm}$.

En el caso de la interfase $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ no se observa tal tipo de dependencia.

Las diferencias entra ambas interfases quedan más detalladas después de la deconvolución del efecto de la profundidad de información de los electrones $\lambda^{(8,65)}$ y son la causa de las distintas Δz medidas en ambos sistemas. La deconvolución se realizó con ayuda de la eq.A.11^(8,65) para

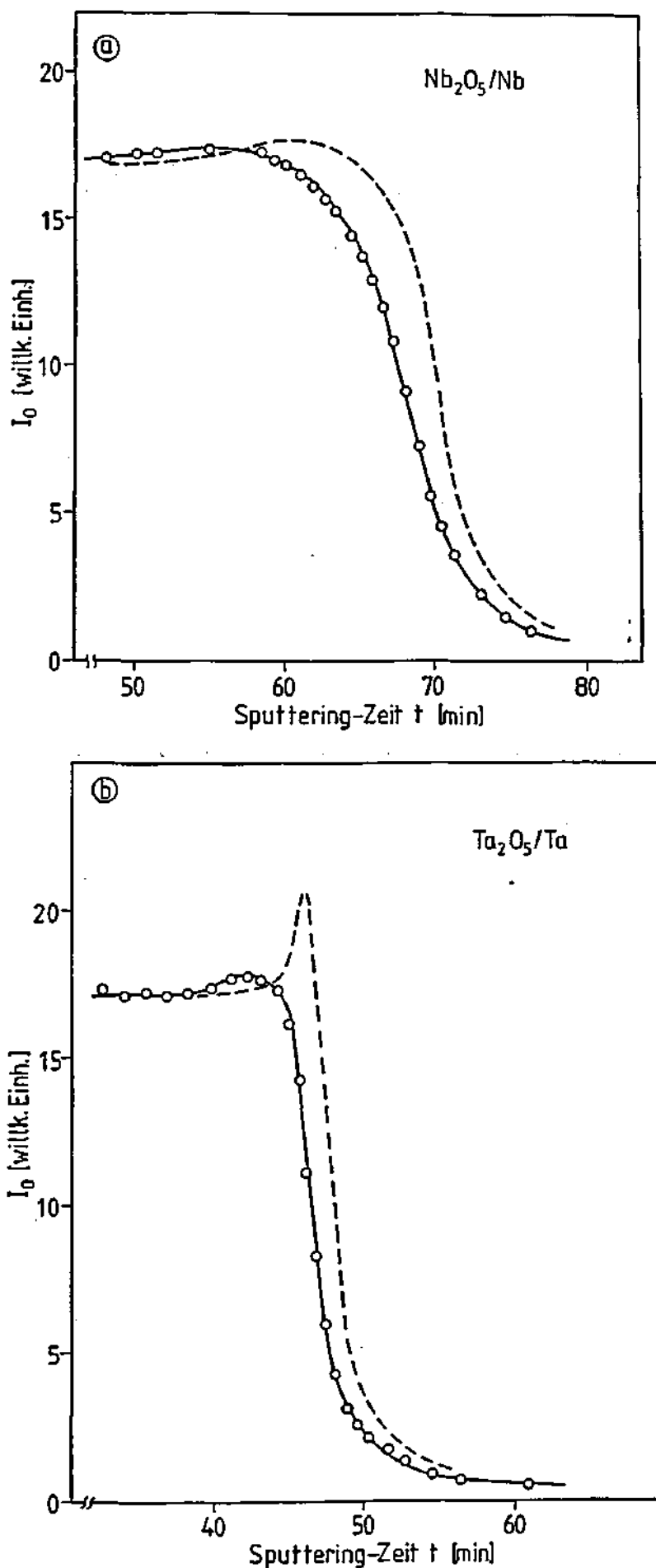


Fig. 3.13.- Amplitud pico a pico de la señal de oxígeno I_O en la interfase a) Ta_2O_5/Nb , b) Ta_2O_5/Ta con 3KeV - Ar. o = puntos experimentales, ... = - corrección con $\delta = 1,2$ nm.

$\lambda_0^{ef} = 1,2 \text{ nm}(60)$ y se ha representado en la fig. 3.13 mediante la línea a trazos.

Un análisis de la resolución medida Δz_m según la proposición de Hofmann para interfases de tipo función error^(3,4,72) nos lleva a la igualdad: (ver eq.A.10)

$$\Delta z_m^2 = \Delta z_o^2 + \Delta z_E^2 + \Delta z_\lambda^2 \quad (3.11)$$

donde Δz_m = anchura medida

Δz_o = anchura natural de la interfase

Δz_E = contribución por efectos dependientes de la energía de los iones incidentes.

Δz_λ = contribución por efecto de la profundidad de información de los electrones analizados.

sin considerar las contribuciones dependientes de la profundidad de la interfase pues vimos en el cap.3.2.3.1 que eran despreciables.

Puesto que Δz_λ puede ser fácilmente corregido según la ec.A.11, queda Δz_E como principal contribución a Δz_m . Entre los posibles efectos que se engloban en Δz_E hay que destacar el efecto de mezcla entre monocapas sucesivas que se producen dentro de la zona donde se desarrollan la serie de impactos en forma de cascada causada por el ión incidente (9,75,76). En este caso se puede estimar $\Delta z_E = 2Rp$ (75,77).

En el caso de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y tras la deconvolución del efecto λ , la anchura de la interfase se reduce a un valor entre 3 y 4,5nm dependiendo de la energía E_p , valores que se corresponden muy bien con los valores de $r_2=2R_p$ de la tabla 3.2.

Un análisis análogo de la interfase $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ nos conduce a valores negativos para Δz_o , que hacen inadecuado este tipo de análisis, seguramente a causa de la desviación respecto a un perfil de la forma función error. La principal desviación se refleja directamente en la interfase donde aparece un máximo en la señal de oxígeno que también fué observado por Magee con SIMS (59).

3.3. ANÁLISIS DE LA FORMA DE LOS PICOS AUGER

Aunque generalmente en perfiles de concentración se representa la amplitud pico a pico de las diferentes señales en función del tiempo de sputtering, en muchos casos es así mismo posible obtener información de tipo químico mediante un análisis de los picos^(78,79).

El efecto de bombardeo con iones de Ar(3KeV) sobre las líneas Auger correspondientes al Nb y al Ta en Nb₂O₅ y Ta₂O₅ respectivamente se puede reconocer claramente en las figs. 3.14 y 3.16. Desplazamientos en energía y variaciones en la forma son fácilmente observables y no únicamente en la interfase óxido/metal (zona III).

En la fig. 3.14 para el caso de Nb₂O₅ se han representado varias transiciones del Niobio entre 80 y 210eV en función del tiempo de sputtering. Para t=0 y a pesar del efecto de la capa de contaminación se pueden reconocer la estructura de doblete de la mayoría de las transiciones⁽⁶³⁾. Durante los primeros minutos de sputtering se produce el incremento selectivo de algunas de las transiciones.

Comparando con el espectro correspondiente a Nb puro (tras el sputtering de la capa de óxido) es posible distinguir entre transiciones propias del metal y del óxido, con diferencias en energía hasta de 6eV⁽⁶³⁾ en los casos en que interviene la banda de valencia.

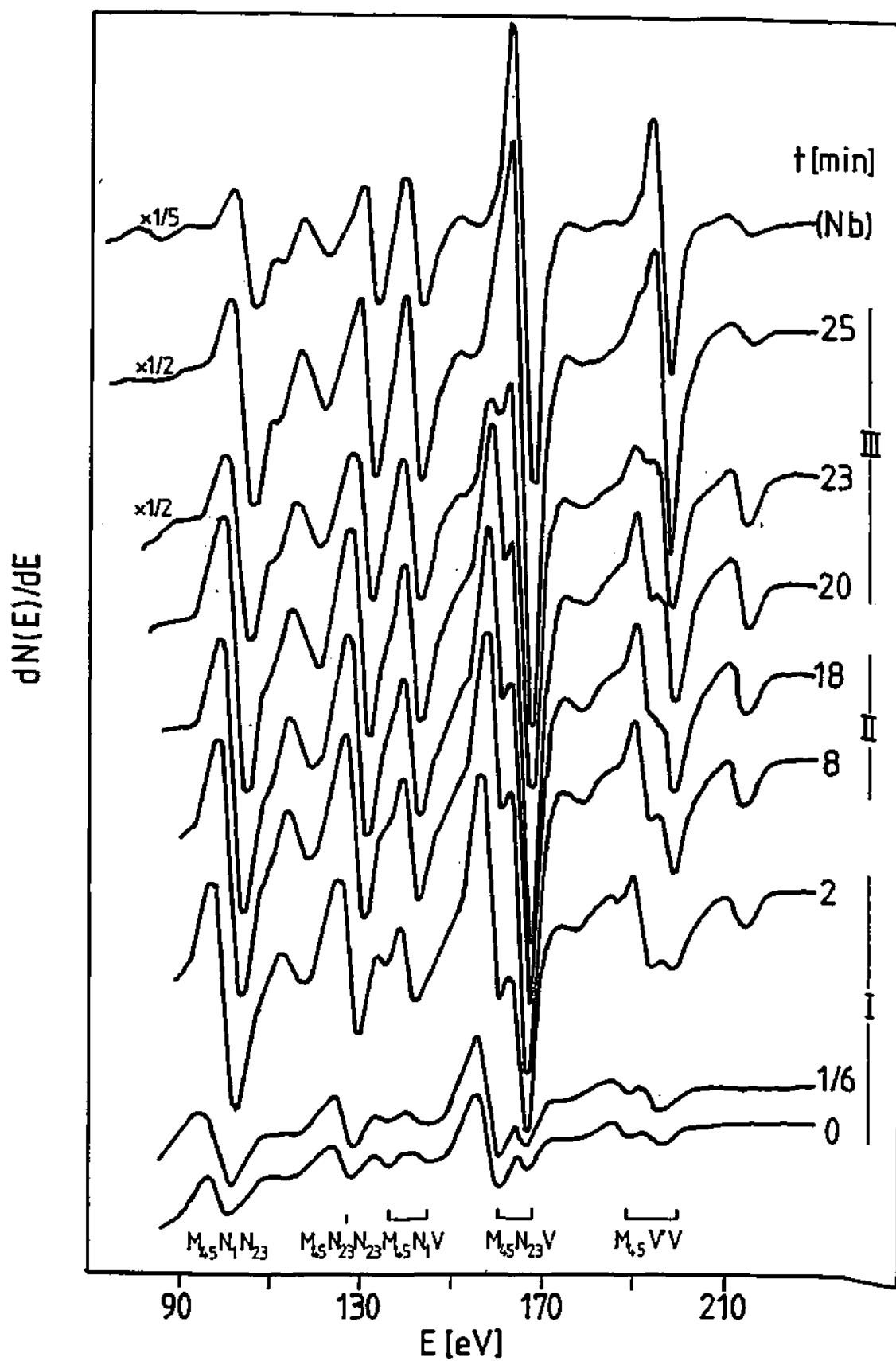


Fig. 3.14.- Espectros de la línea - Auger del Niobio en función del tiempo de Sputtering. (30 nm Nb_2O_5 con 3 KeV - Ar).

Tabla 3.3.- Energía cinética de las transiciones Auger del Niobio en eV.

	$M_4N_1N_{23}$	$\hbar\omega_p$	$M_{45}N_{23}N_{23}$	$M_{45}N_1V$	$\hbar\omega_p$	$M_{45}N_{23}V$	$M_{45}VV$
Nb_2O_5 (t = 0)	103		130	137 143		161 167	191 198
NbOx	105	121	132	143		161 167	192 198
Nb	105	121	132	143 155		167	198

$E_K \pm 2 \text{ eV}$

Las energías cinéticas de las distintas transiciones para $t=0$, en la zona de equilibrio (II) y del Niobio puro se resumen en la tabla 3.5. La adscripción de las distintas transiciones se hizo de acuerdo con Lin et al.⁽⁶³⁾.

Representando las intensidades de las distintas transiciones en función del tiempo de sputtering se obtiene la fig. 3.15, donde se reconoce claramente el paralelismo entre las transiciones características de óxidos (161 y 193eV) y el pico de oxígeno (510eV). El carácter "óxido" de estas transiciones se puede observar también en la interfase. Ambos picos desaparecen justo en la interfase mientras que los picos llamados "metálicos" crecen en distinto grado. La diferencia en el aumento de amplitud al pasar la interfase óxido/metal depende de la intervención de uno, dos o ningún electrón de la banda de valencia. Las transiciones MNN no muestran este doble carácter sino un pequeño y continuo desplazamiento en energía durante el sputtering.

La influencia del bombardeo con Argón en las transiciones NNN' del Tantalio para una muestra de Ta_2O_5 se ha representado en la fig.3.16.

Para $t=0$ se observa un doblete a 161 y 166eV y un pico ancho a 174eV. El componente de mayor energía del doblete (166eV) crece durante los primeros minutos de sputtering a costa del de energía mas baja a 161eV, llegando a ser totalmente enmascarado por aquél. El pico a 174eV tiene otro comportamiento

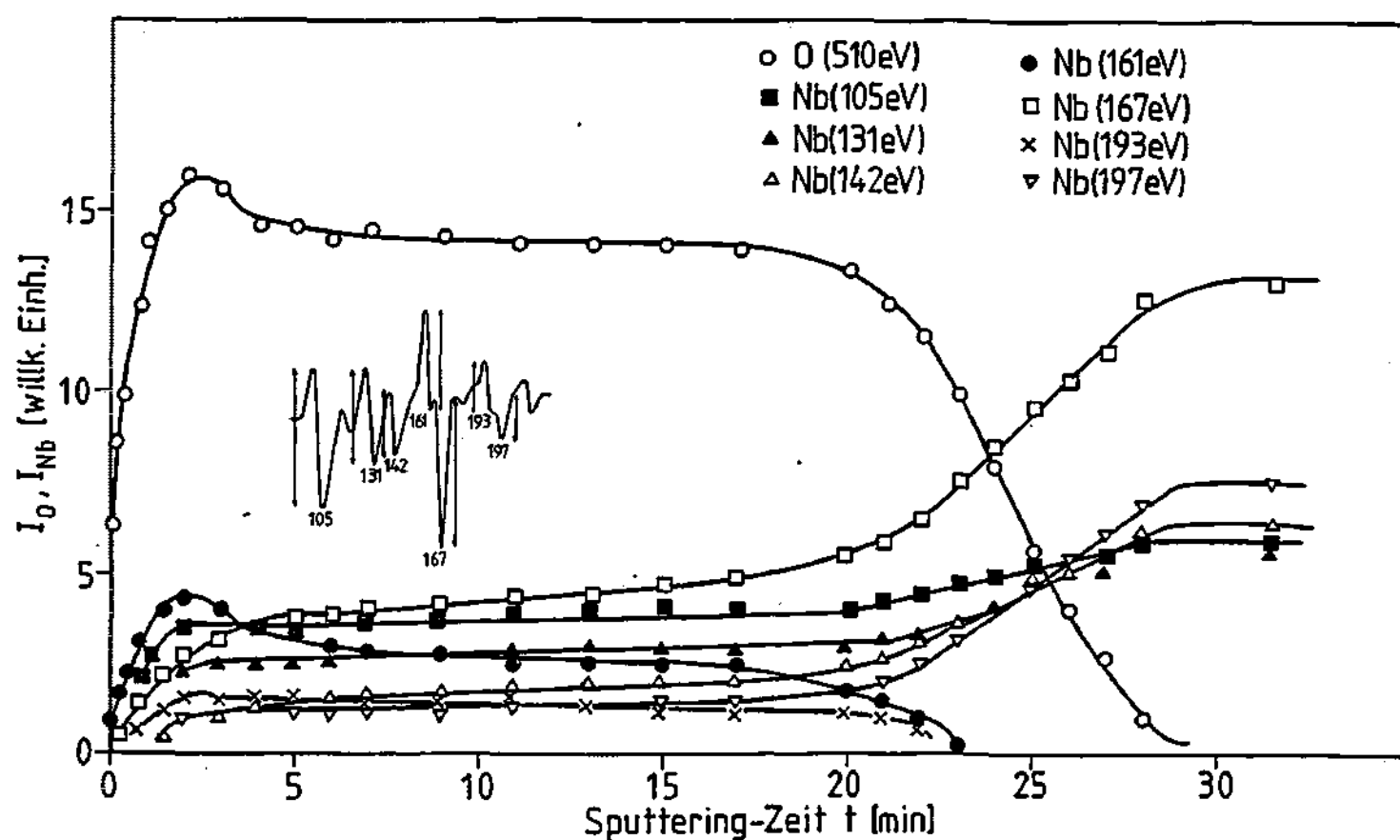


Fig. 3.15.- Perfil de concentración de una muestra $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ de 30 nm de espesor con 3 KeV - Ar. Se presentan las intensidades de distintas transiciones del Niobio y del Oxígeno en función del tiempo de sputtering.

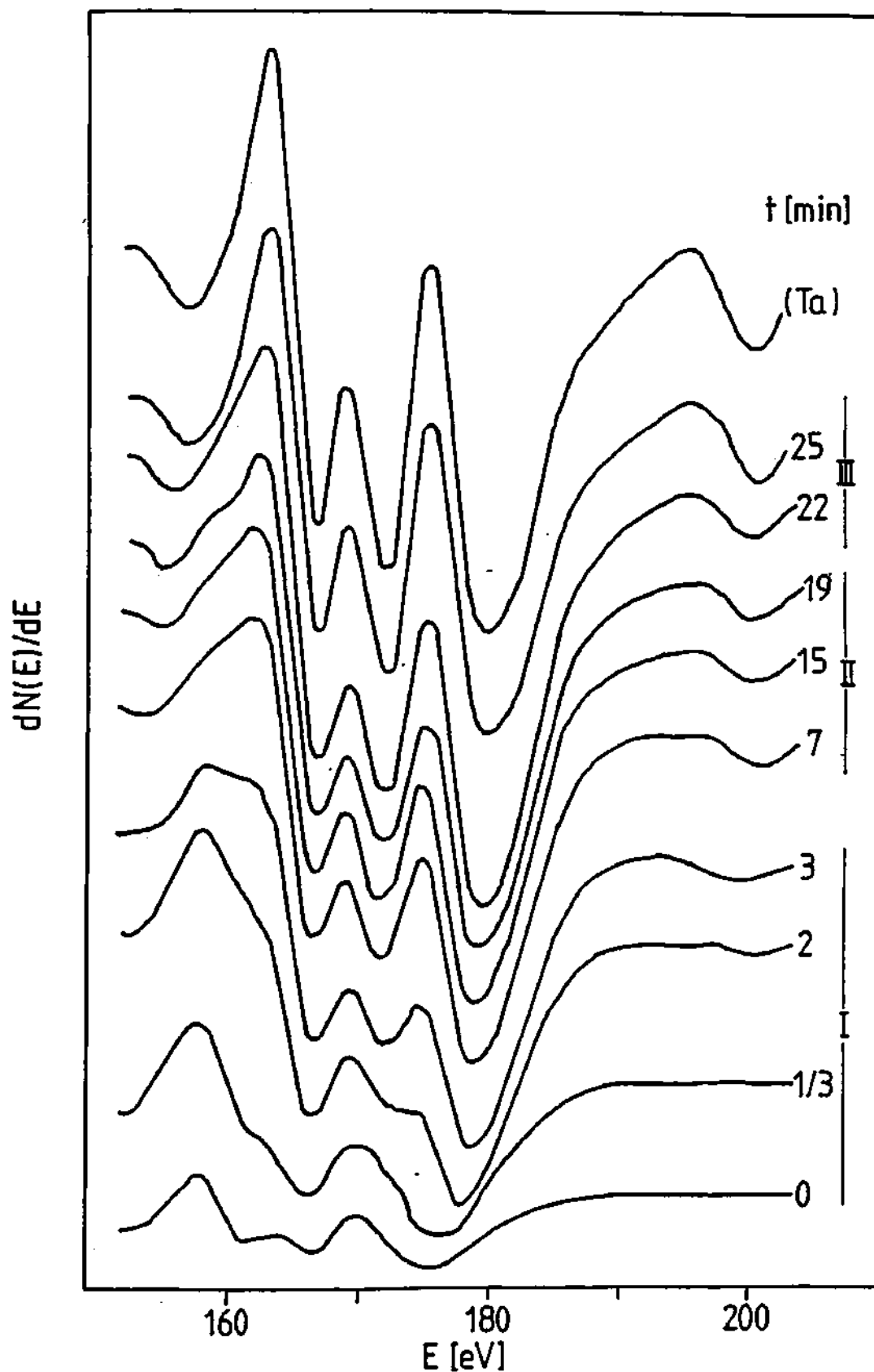


Fig. 3.16.- Espectros de la línea - Auger del Tantalio en función del tiempo de Sputtering (30 nm Ta_2O_5 /Ta con 3 KeV - Ar).

muy distinto. Siendo al principio un solo pico se convierte tras unos minutos de bombardeo en un doblete (171 y 179eV).

Análogamente a la fig. 3.15 se construyó la fig. 3.17 para Ta_2O_5 . La intensidad del pico característico del óxido (161eV) pudo ser seguido únicamente hasta la zona II de equilibrio debido al solapamiento con su compañero de doblete a 167eV.

La reducción de ambos óxidos Nb_2O_5 y Ta_2O_5 por bombardeo con iones de Argón resulta claro a partir del análisis anterior. La señal correspondiente a la zona II debe considerarse representativa de un estado reducido del óxido. Sin embargo resulta difícil determinar la presencia de sub-óxidos concretos debido a la gran dificultad que encierra la cuantificación de tales efectos químicos en AES^(78,79). Por el contrario, como veremos en Cap. 3.5, XPS permite una identificación directa.

3.4. PERFILES DE CONCENTRACION CON ELS

En la toma de espectros Auger suelen dejarse fuera de consideración los picos correspondientes a pérdidas en las proximidades del pico elástico. Una aplicación de estos picos a la obtención de perfiles de concentración se realizó recientemente en el sistema SiO_2/Al_2O_3 ⁽⁸¹⁾. Condición necesaria para esto es la adscripción específica de los distintos picos a los diferentes elementos.

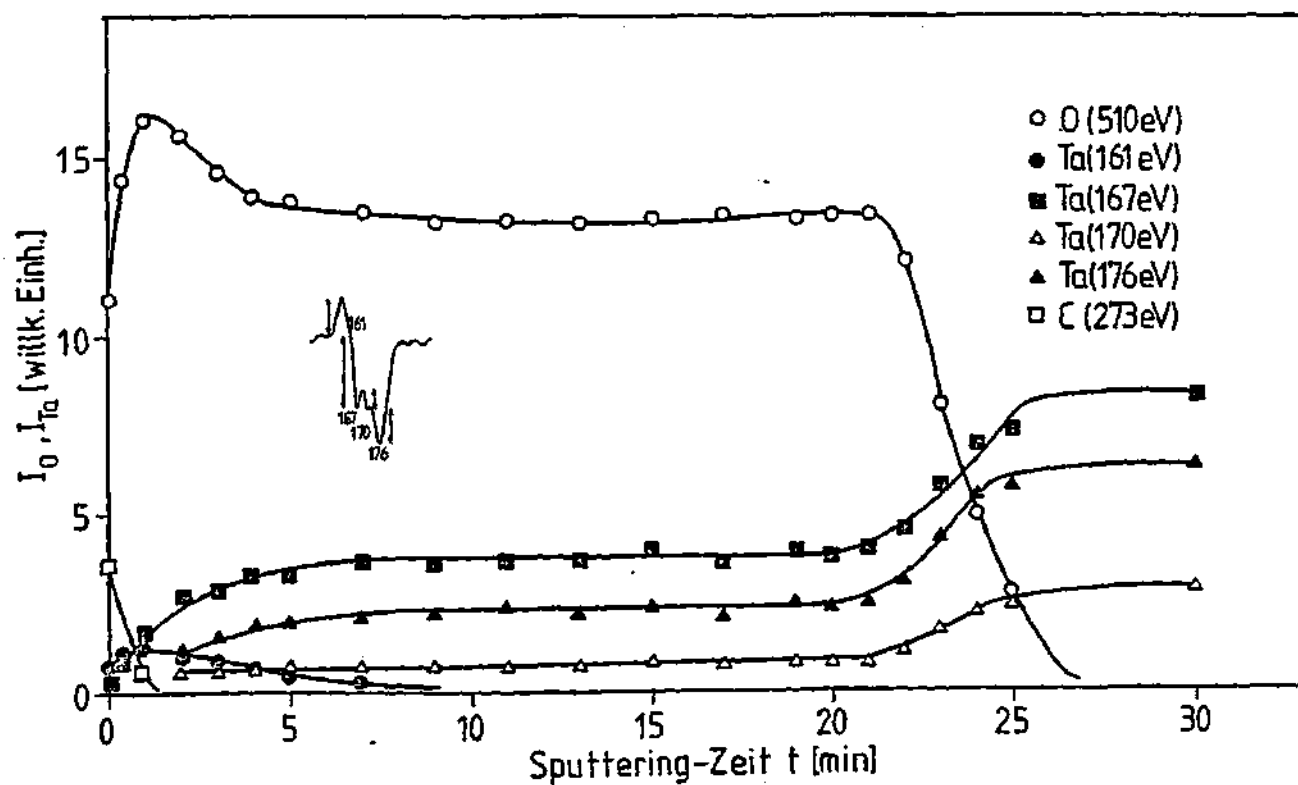


Fig. 3.17.- Perfil de concentración de una muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ de 30 nm de espesor con 3 KeV - Ar. Se representan las intensidades de distintas transiciones del Tantalio y del Oxígeno en función del tiempo de sputtering.

La aplicación a la obtención de perfiles de con
tración en óxidos como $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ se describe a con
tinuación.

Espectros de pérdidas de energía características
 mediante reflexión de un haz de electrones primarios de 0,5KeV
 en muestras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ de 30nm de espesor, se
 obtuvieron en función del tiempo de sputtering con iones de
 Argón (3KeV). La anchura del pico correspondiente a los elec
 trones reflejados elásticamente fue de 2,5eV, correspondien
 do a una resolución en energía del analizador del 0,5%. Los
 espectros obtenidos bajo estas características se represen
 tan en las figs. 3.18 y 3.19.

Las Tablas 3.6 y 3.7 resumen la energía de los
 picos de pérdidas observados en este trabajo para $t=0$, en la
 zona de equilibrio (zona II) y en Nb y Ta respectivamente.
 A destacar es el hecho de que para $t=0$ la muestra se halla
 cubierta por una capa de contaminación que afecta tanto a la
 fomra como a la amplitud de los picos. En el caso de Nb_2O_5
 la tabla 3.6 incluye medidas de Rieder⁽⁸²⁾. Para Nb y Ta se
 dan una serie de valores publicados por diversos autores^{(82,83,57,}
¹⁴³⁾ para su comparación.

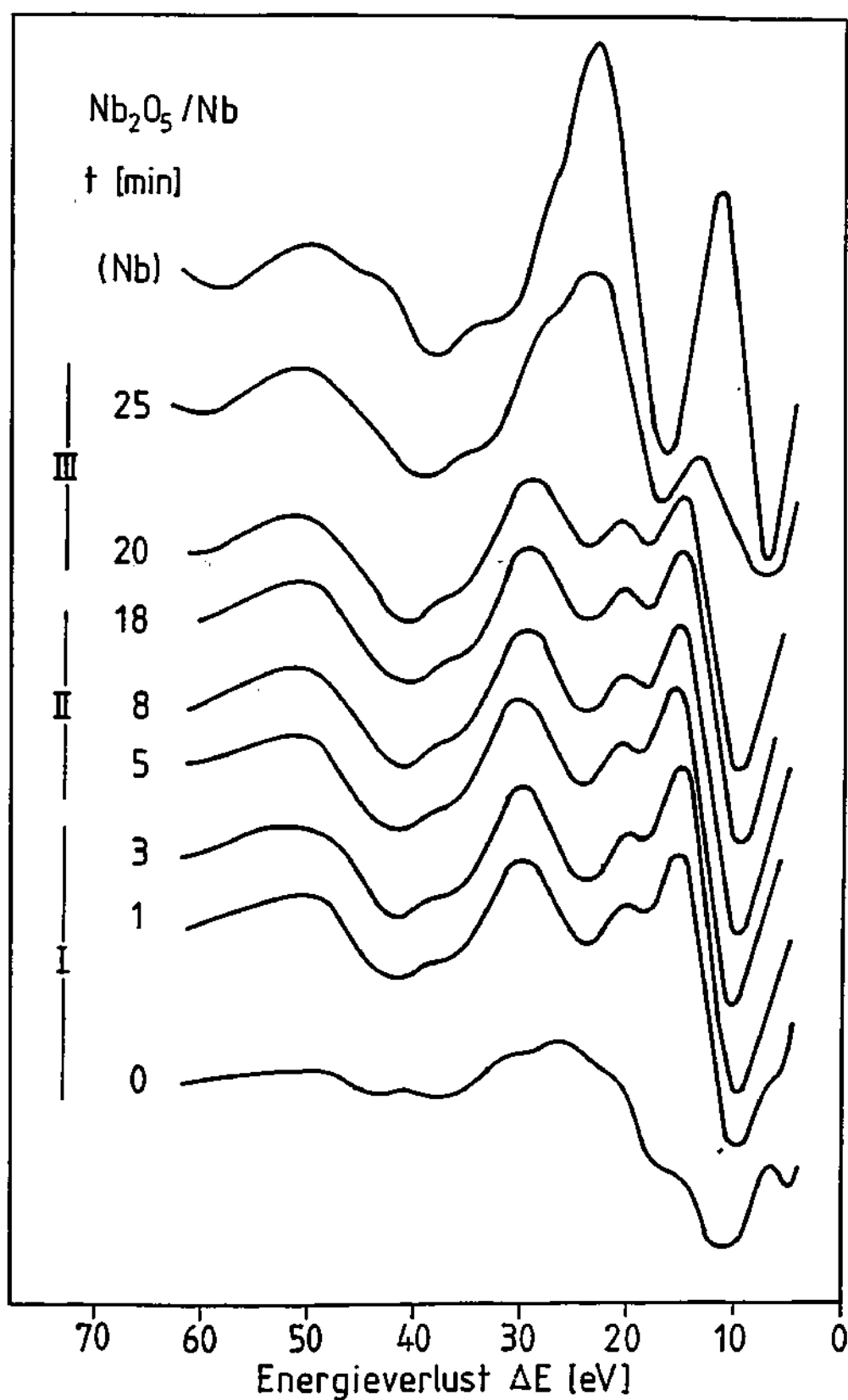


Fig. 3.18.- Espectros ELS en función del tiempo de sputtering para una muestra de Nb₂O₅/Nb. (Ar⁺ - 3 KeV, electrones - 0,5 KeV, modulación - V_{pp} = 1V).

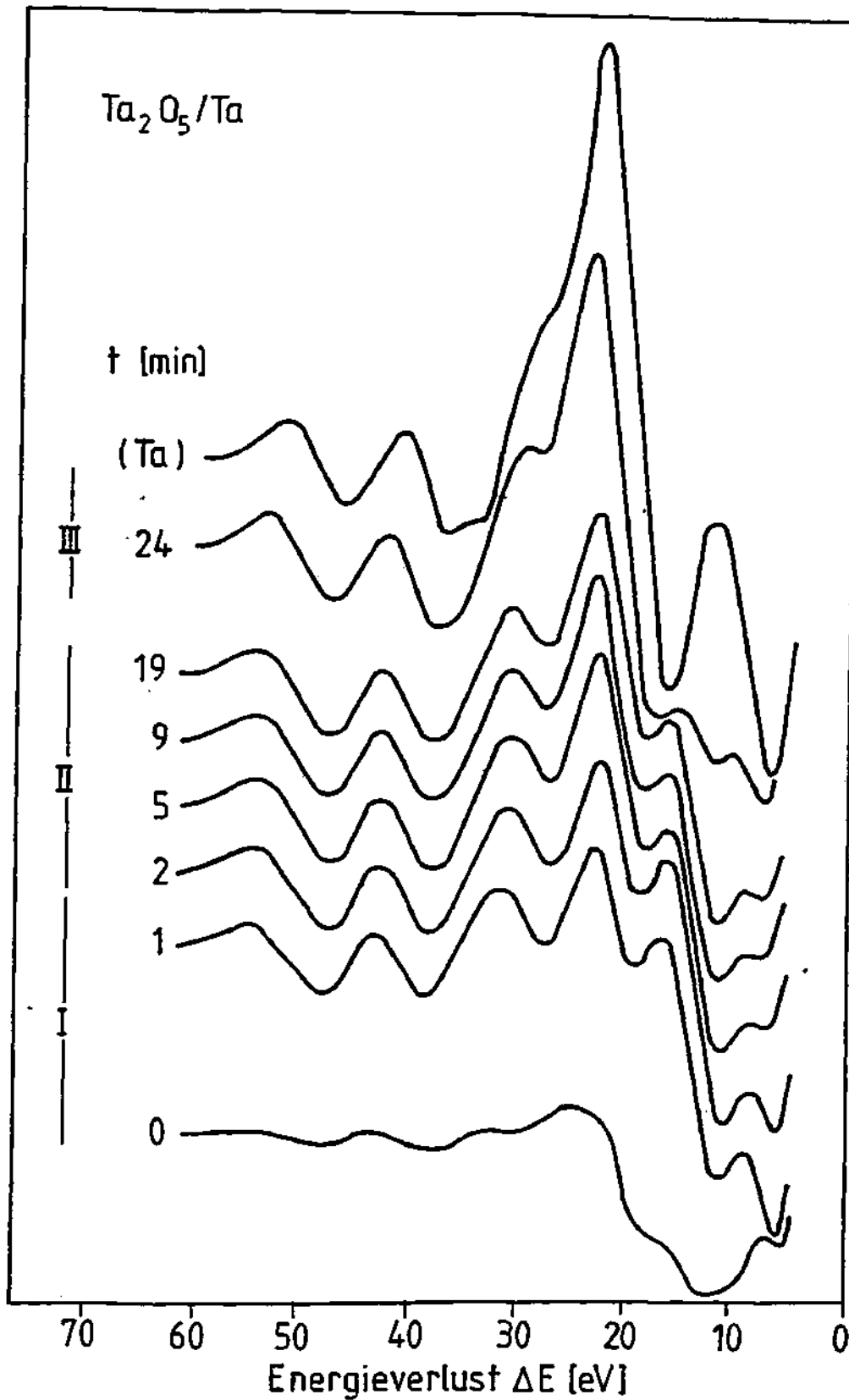


Fig. 3.19.- Espectros ELS en función del tiempo de Sputtering para una muestra de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ (Ar^+ - 3KeV, electrones - 0,5 KeV, modulación $V_{pp} = 1\text{V}$).

Tabla 3.4.- Energías de pérdidas características para Nb₂O₅ y Nb.

a) <u>Nb₂O₅</u>	diese Arbeit	<u>Energieverlust [eV]</u>					
	Sputtering						
	0 s.	7	15	25			
	20 s.	7	15	20	29	38	47
	>500 s.		15	20	29	36	49
	Riedel /82/		14,5	25			46
b) <u>Nb</u>		<u>Energieverlust [eV]</u>					
	diese Arbeit	11		21	26	32	43
	Riedel /82/	11		20			45
	Apholte et al./83/	11,3		21			43
	Schubert et al. /57/	9,6	18,3	20,8		30,3	38
	Lynch et al. /143/	9,5		19,6		32,4	42

Tabla 3.5.- Energías de pérdidas características para Ta_2O_5 y Ta.

a) <u>Ta_2O_5</u>	diese Arbeit	<u>Energieverlust [eV]</u>					
		Sputtering					
	0 s.	22 25					
	20 s.	8	16	25	31	42,5	53,5
	>500 s.	9	16	22	31	42	52
b) <u>Ta</u>	diese Arbeit	<u>Energieverlust [eV]</u>					
		Apholte et al. /83/					
	diese Arbeit	12		22	28	40	50,5
	Apholte et al. /83/	12,4		22,2		39,7	
	Schubert et al. /57/	4-8	12,5	18-20	27-33	37,5	46,5
	Lynch et al. /143/	9,4		20		38,7	48,8

Las pequeñas discrepancias que se observan se deben en parte a los diferentes modos de medida.

Las pérdidas correspondientes a Nb y Ta por debajo de los 30eV son generalmente adscritas a plasmones en buena concordancia con medidas ópticas en UV. (57,82). Por encima de los 30eV se adscriben normalmente a procesos de ionización de determinados niveles atómicos (57,84,102).

Entre los espectros de pérdidas correspondientes al metal y al óxido cabe destacar aparte de pequeños desplazamientos energéticos algunas diferencias notables. Los plasmones su perfciales a 10 y 12eV en Ta y Nb respectivamente aparecen so lo en el caso del metal y son muy sensibles al estado de la su perfcie (84,102). El pico de pérdidas a 15eV aparece solo en presencia de oxígeno. Estas dos observaciones se corroboraron, con experimentos de oxidación en atmósfera de oxígeno a bajas presiones.

Las figs. 3.20 y 3.21 muestran la amplitud pico a pi co del pico de pérdidas a 15eV, característico del óxido, en función del tiempo de sputtering para Nb₂O₅ y Ta₂O₅ respectivava mente. El paralelismo con los perfiles obtenidos mediante AES de las figuras 3.15 y 3.17 es claro.

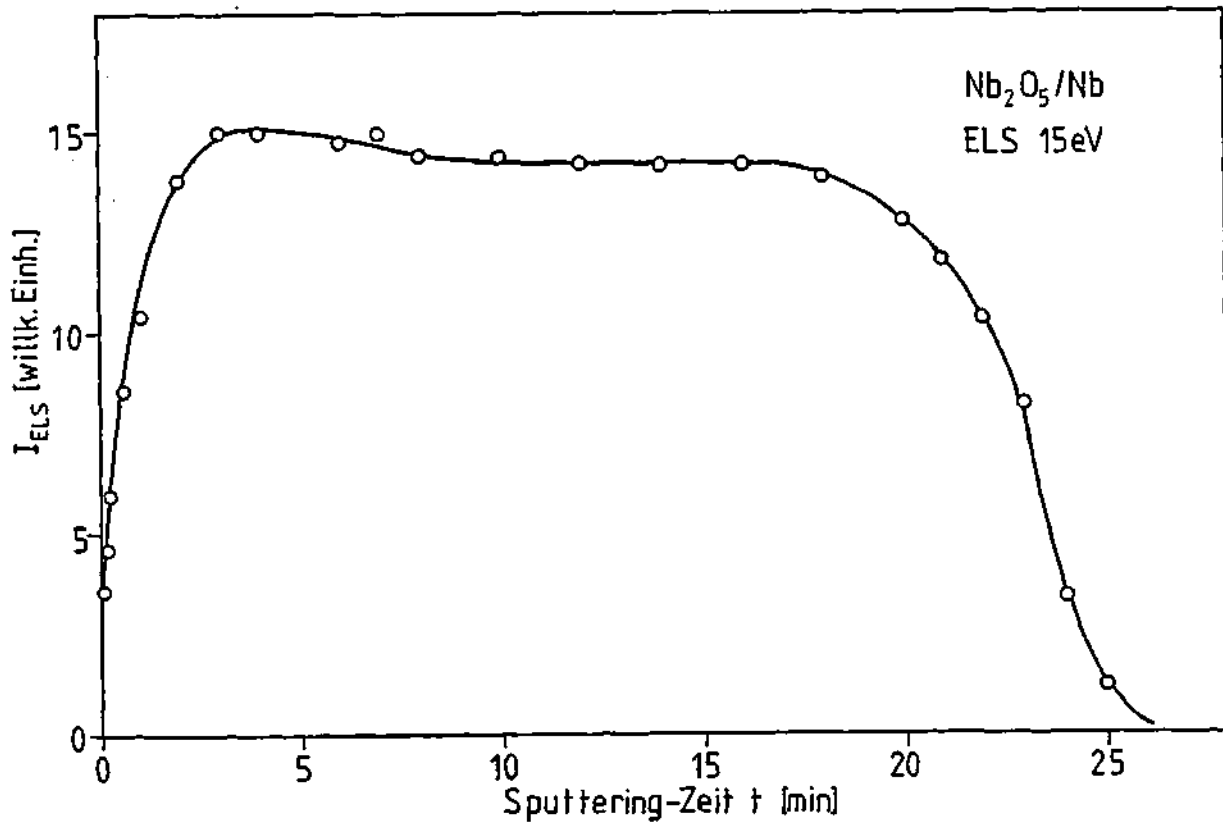


Fig. 3.20.- Perfil de concentración para una muestra de Nb₂O₅.
Se presenta la intensidad del pico de pérdidas de
15 eV en función del tiempo de sputtering con Ar-3KeV.

Considerando la anchura de la interfase obtenida por este método se obtiene

$$\Delta Z(\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}) = 4,7\text{nm}$$

$$\text{y } \Delta Z(\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}) = 3\text{nm}$$

que se corresponden perfectamente con los valores obtenidos en el cap. 3.2.3.3.

Puesto que la amplitud de los plasmones dependen únicamente del espesor de la muestra, su medida no brinda ninguna información cuantitativa sobre la composición. Sin embargo debe considerarse la posibilidad de utilizar las pérdidas por ionización para este fin⁽¹⁰²⁾.

Los resultados obtenidos tienen como finalidad, mostrar únicamente, la aplicación de picos de pérdidas para la obtención de perfiles de concentración y el estudio de interfaces⁽⁸¹⁾.

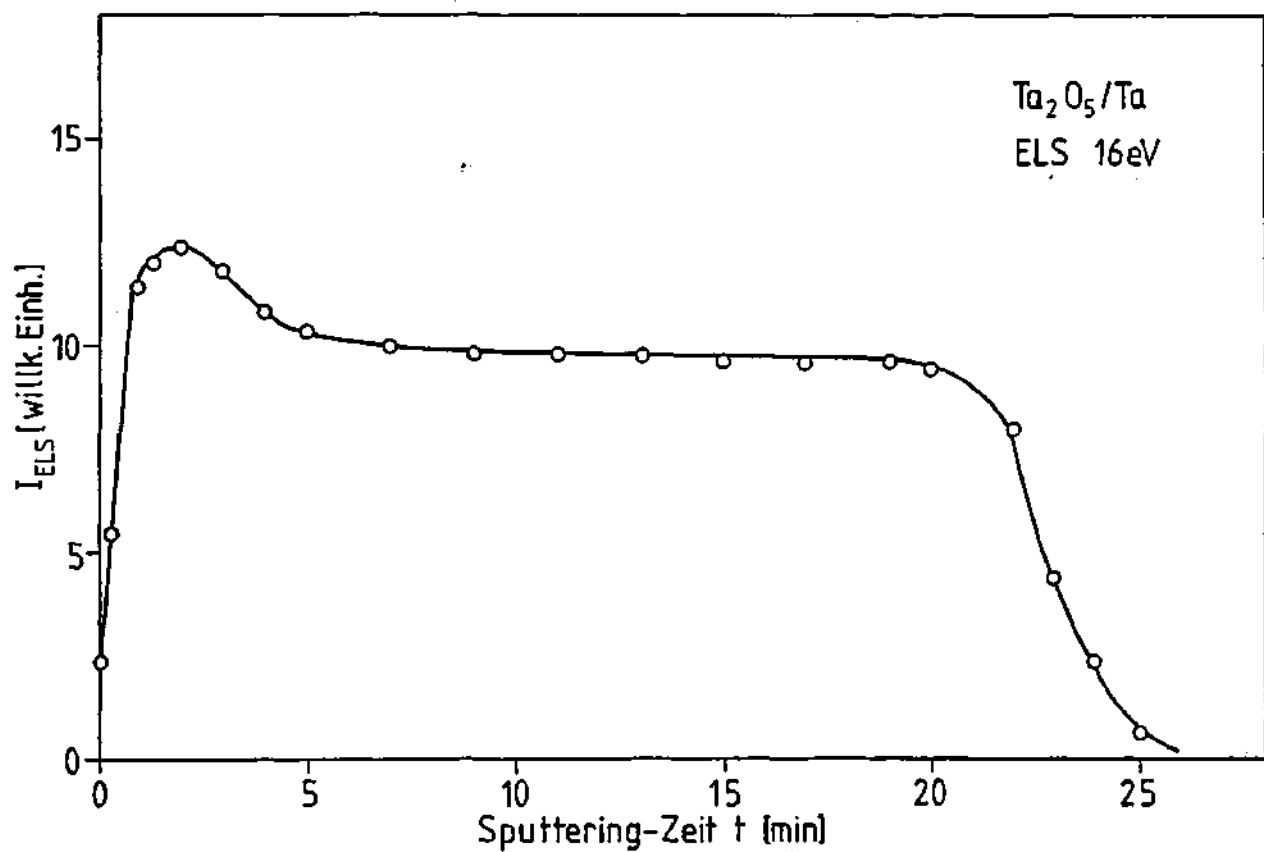


Fig. 3.21.- Perfil de concentración para una muestra de Ta₂O₅.
Se representa la intensidad del pico de pérdidas de
15 eV en función del tiempo de sputtering con Ar-3KeV.

3.5. PERFILES DE CONCENTRACION CON XPS (Ta_2O_5 , Nb_2O_5)

Perfiles de concentración con XPS pueden obtenerse de manera análoga a los descritos utilizando AES, mediante sputtering y la toma de espectros en función del tiempo de sputtering⁽¹¹⁾. Un ejemplo típico se muestra en la fig. 3.22 para el caso de una muestra de Nb_2O_5 de 30nm de espesor, decapados con iones de Ar de 3KeV. Se han representado las intensidades del doblete Nb(3d) y de la línea O(1s) en función del tiempo de sputtering.

En comparación con perfiles análogos obtenidos con AES se observó una velocidad de sputtering menor (entre el 20% y el 30%) y una interfase óxido/metal mas ancha. La circunstancia de que los espectros XPS no pueden tomarse durante el proceso de sputtering, debido al aumento del ruido de fondo en los espectros, y el continuo bombardeo electrónico a que se hallan sometidas las muestras con el consiguiente efecto de desorción⁽⁶⁴⁾, cuando se emplea AES son las causas de la diferencia en la velocidad de sputtering observada en ambos casos.

La diferencia en resolución observada en ambos métodos se debe principalmente al hecho de que con AES la superficie analizada es mucho menor que en XPS, lo que disminuye los efectos de inhomogeneidad del crater que empeoran la resolución⁽⁸⁵⁾.

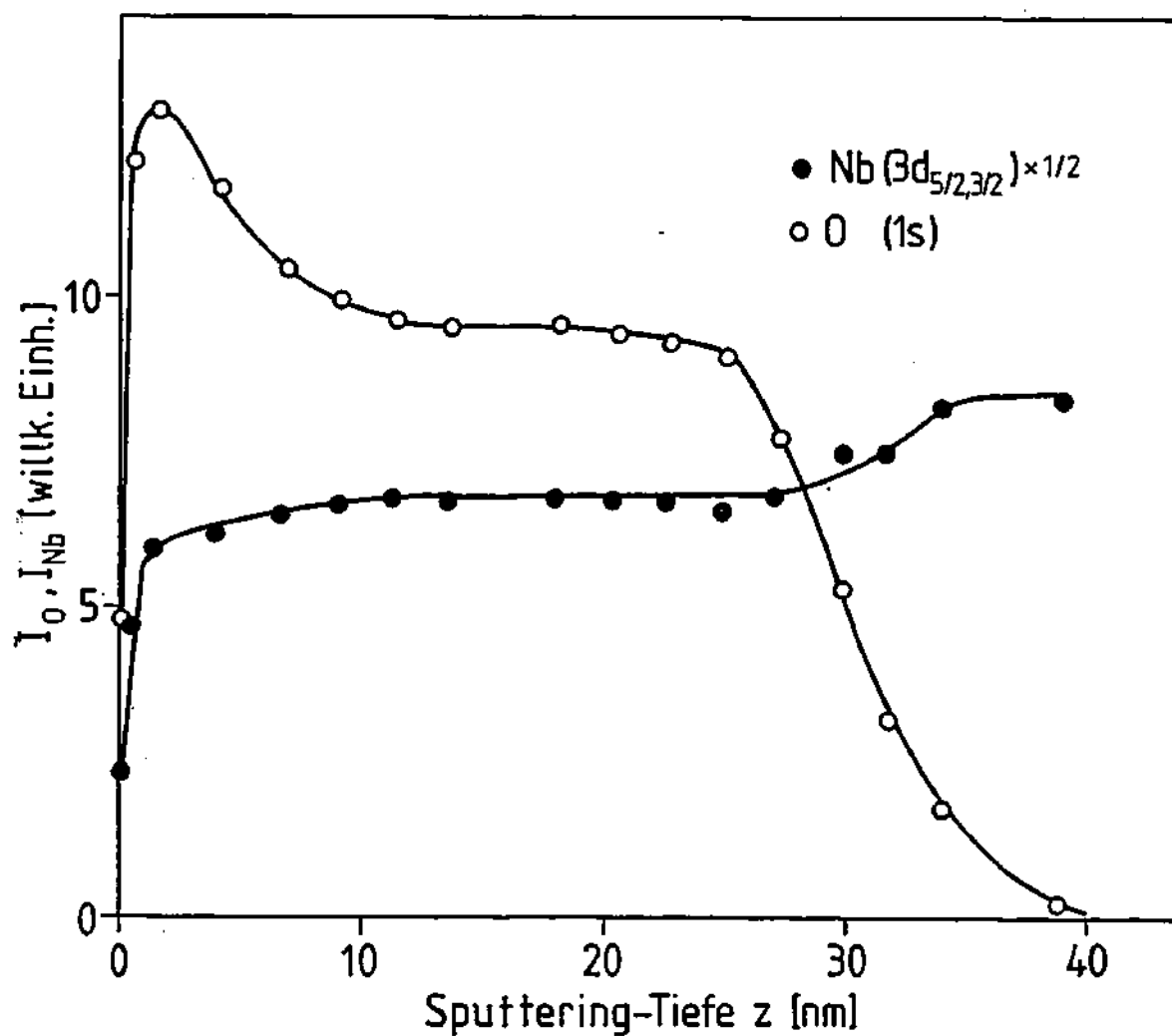


Fig. 3.22.- Perfil de concentración de una muestra de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$. Se presenta las intensidades XPS de las líneas O(1s) y Nb($3d_{5/2, 3/2}$) en función del tiempo de sputtering con 3KeVAr.

XPS ofrece sin embargo una gran ventaja respecto a AES. En XPS átomos que se hallen en estados de oxidación diferente producen líneas también diferentes⁽⁸⁶⁾, lo cual permite la identificación del estado de oxidación en que se hallan los distintos elementos detectados. En este caso es posible obtener perfiles de concentración con una información química muy importante para complementar los resultados obtenidos en capítulos anteriores.

3.5.1. Perfiles de concentración "químicos" (Nb_2O_5 , Ta_2O_5).

Muestras de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 fueron decapadas mediante bombardeo con iones de Argón de 3KeV mientras que de forma alternativa con el proceso de sputtering se tomaban espectros XPS de la superficie de la muestra.

La fig. 3.23 muestra las variaciones detectadas en la línea $\text{Nb}(3d_{5/2,3/2})$ en función del tiempo de bombardeo en la muestra de Nb_2O_5 . Para $t=0$ aparece un doblete que corresponde a $\text{Nb}^{5+}(3d_{5/2,3/2})$ con energías de enlace $E_b=210,2\text{eV}$ y $207,4\text{eV}$ respectivamente, de acuerdo con valores ya publicados⁽⁸⁷⁻⁹²⁾, lo que implica que la capa de contaminación existente afecta únicamente a la intensidad de la línea. Tras tres minutos de bombardeo con iones de Ar se observan ya notables

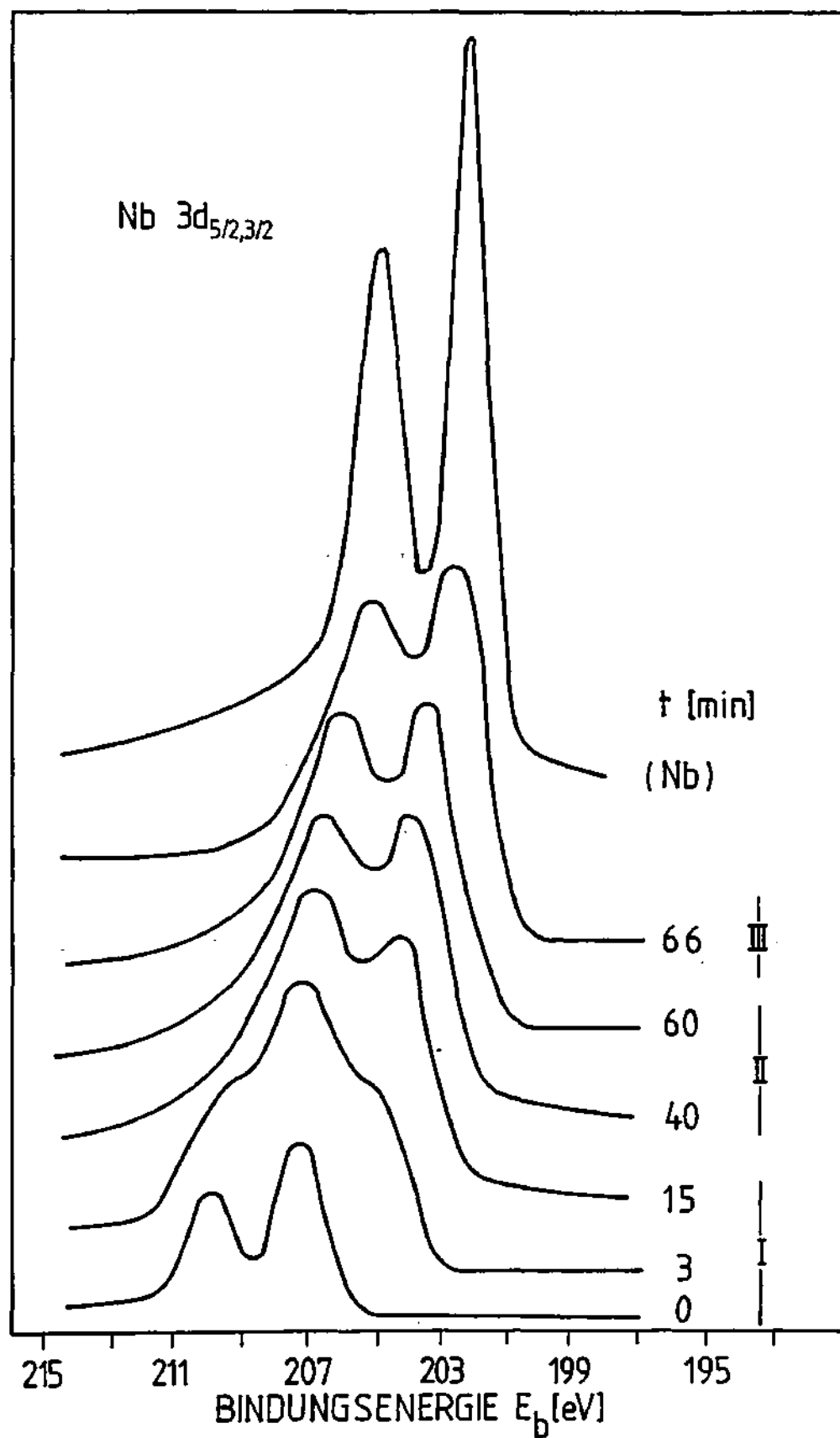


Fig. 3.23.- Espectros XPS de la línea Nb(3d_{5/2}, 3/2) de una muestra de Nb₂O₅/Nb en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar⁺).

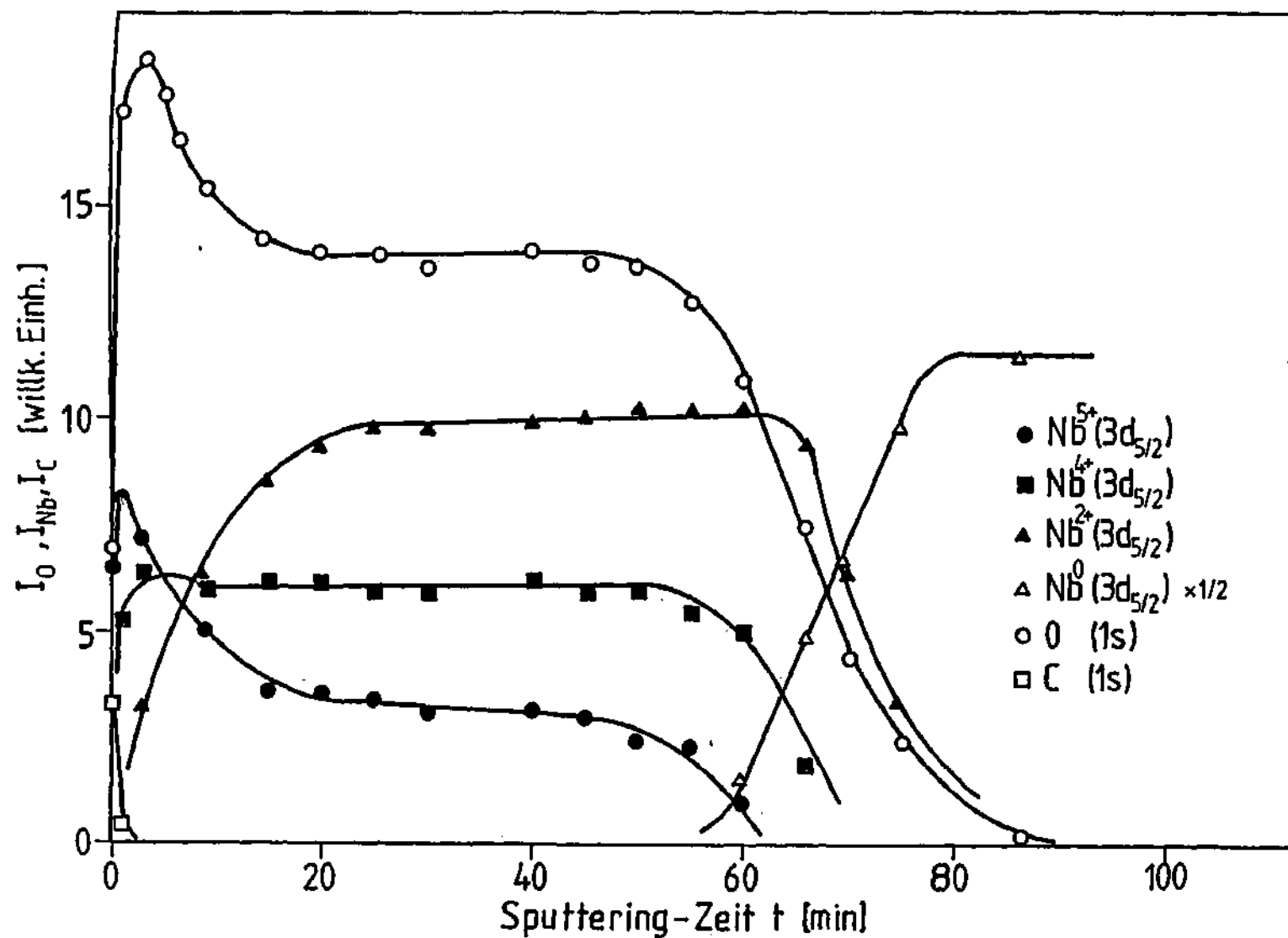


Fig. 3.24.- Perfil de concentración de una muestra de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$. Se representan las intensidades I_{Nb} de los diferentes estados de oxidación (Nb^{5+} , Nb^{4+} , Nb^{2+} , Nb^0) $I_{\text{O}}(\text{O}1s)$ e $I_{\text{C}}(\text{C}1s)$ en función del tiempo de sputtering.

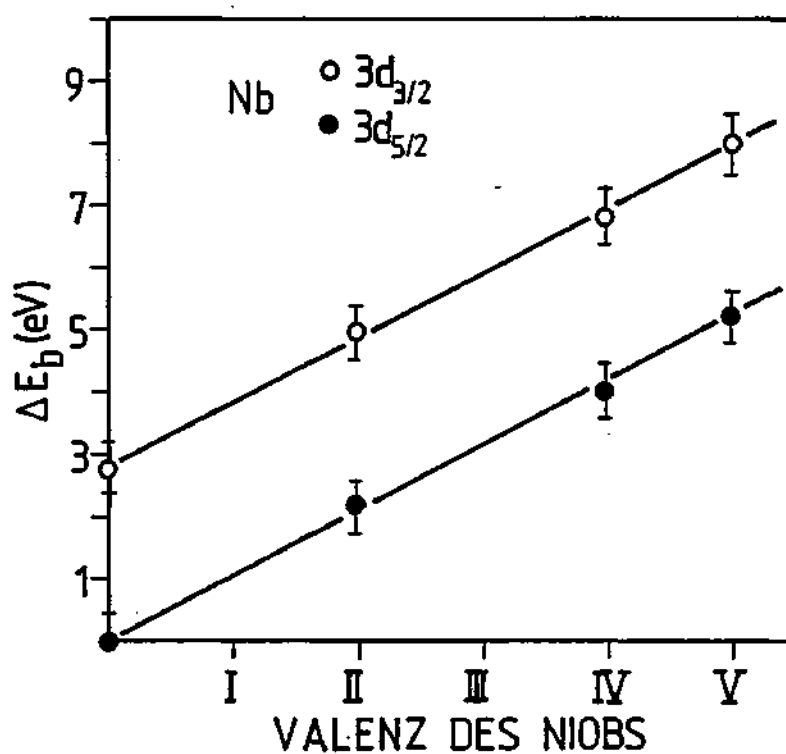


Fig. 2.25.-- Desplazamiento de la energía de enlace E_b de la línea Nb($3d_{5/2}$, $3/2$) en función del estado de oxidación.

variaciones con respecto a la línea original. La intensidad de la línea aumenta debido al sputtering de la capa de contaminación y además se produce un ensanchamiento de la línea debido a la formación de nuevos subóxidos. Un nuevo pico a una energía de enlace $E_b=204,5\text{eV}$ se distingue claramente.

Si el proceso de sputtering continúa se alcanza un estado estacionario ($t>15$ minutos) en el que la línea se mantiene sin grandes variaciones hasta alcanzar la interfase óxido/metal. En este estado estacionario destacan claramente dos picos a $E_b=204,5$ y $E_b=207,3\text{eV}$. Tras el sputtering completo de la capa de óxido se obtiene el doblete $3d_{5/2,3/2}$ para Nb puro. El desplazamiento químico de aproximadamente 5eV entre la señal original correspondiente a Nb_2O_5 y la del Nb puro concuerda así mismo con valores publicados⁽⁸⁷⁻⁹³⁾.

Aunque la formación y presencia de varios subóxidos queda claro a partir de los espectros de la fig. 3.23, la cuantificación exacta de las diferentes contribuciones, requiere la deconvolución completa de la línea.

En este trabajo el proceso de deconvolución se realizó con las siguientes condiciones:

Tabla 3.6.- Energías de enlace para Nb y óxidos.

Oxid	Linie	E_b [eV]	$f_{1/2}$ [eV]	E_b [eV]		(Literatur)	
				/87/	/88/	/88/	/92/
Nb ₂ O ₅	3d _{5/2}	207,4 ± 0,2	1,7 ± 0,2	207,4 ± 0,2	207,4		207,6
	3d _{3/2}	210,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2				
	3p _{3/2}	365,5 ± 0,5					365,9
	3p _{1/2}	381 ± 0,5					
NbO ₂	3d _{5/2}	206 ± 0,4	1,7 ± 0,4	205,4		205,9	
	3d _{3/2}	208,8 ± 0,4	1,7 ± 0,4				
NbO	3d _{5/2}	204,5 ± 0,4	1,7 ± 0,4	203		204	
	3d _{3/2}	207,3 ± 0,4	1,7 ± 0,4				
Nb	3d _{5/2}	202 ± 0,2	1,4 ± 0,2	201,7		202,4	202,3
	3d _{3/2}	204,8 ± 0,2	1,4 ± 0,2				
	3p _{3/2}	360,5 ± 0,5					360,8
	3p _{1/2}	376 ± 0,5					
O _{oxid}	1s	531 ± 0,2	1,7 ± 0,2				
O _{hidroxid}	1s	532,6 ± 0,4					

E_b (C 1s) = 285 eV

- La forma de las líneas se aproximó mediante gaussianas con una anchura media que se mantuvo constante para todos los óxidos.
- El fondo se linealizó para su sustracción.
- Las proporciones entre las intensidades de las componentes de un doblete se ajustaron a la relación entre los números de ocupación de ambos estados.

Tras la aplicación del proceso de deconvolución es posible determinar las energías de enlace de los distintos componentes y por lo tanto la adscripción a los distintos subóxidos.

Después de la deconvolución de los espectros representados en la fig. 3.23 se determinaron las intensidades de las líneas $O(1s)$ y $Nb(3d5/2)$ de cada uno de los subóxidos detectados y se representaron en función del tiempo de sputtering como muestra la fig. 3.24.

La tabla 3.8 resume los parámetros utilizados en la deconvolución anterior (energía de enlace y anchura media de las líneas) junto con valores publicados en la literatura para su comparación. El desplazamiento químico observado muestra una dependencia lineal con el estado de oxidación de aproximadamente 1eV pro valencia. Esta dependencia se ha representado en la fig. 3.5 y concuerda con medidas en muestras masivas (88,90).

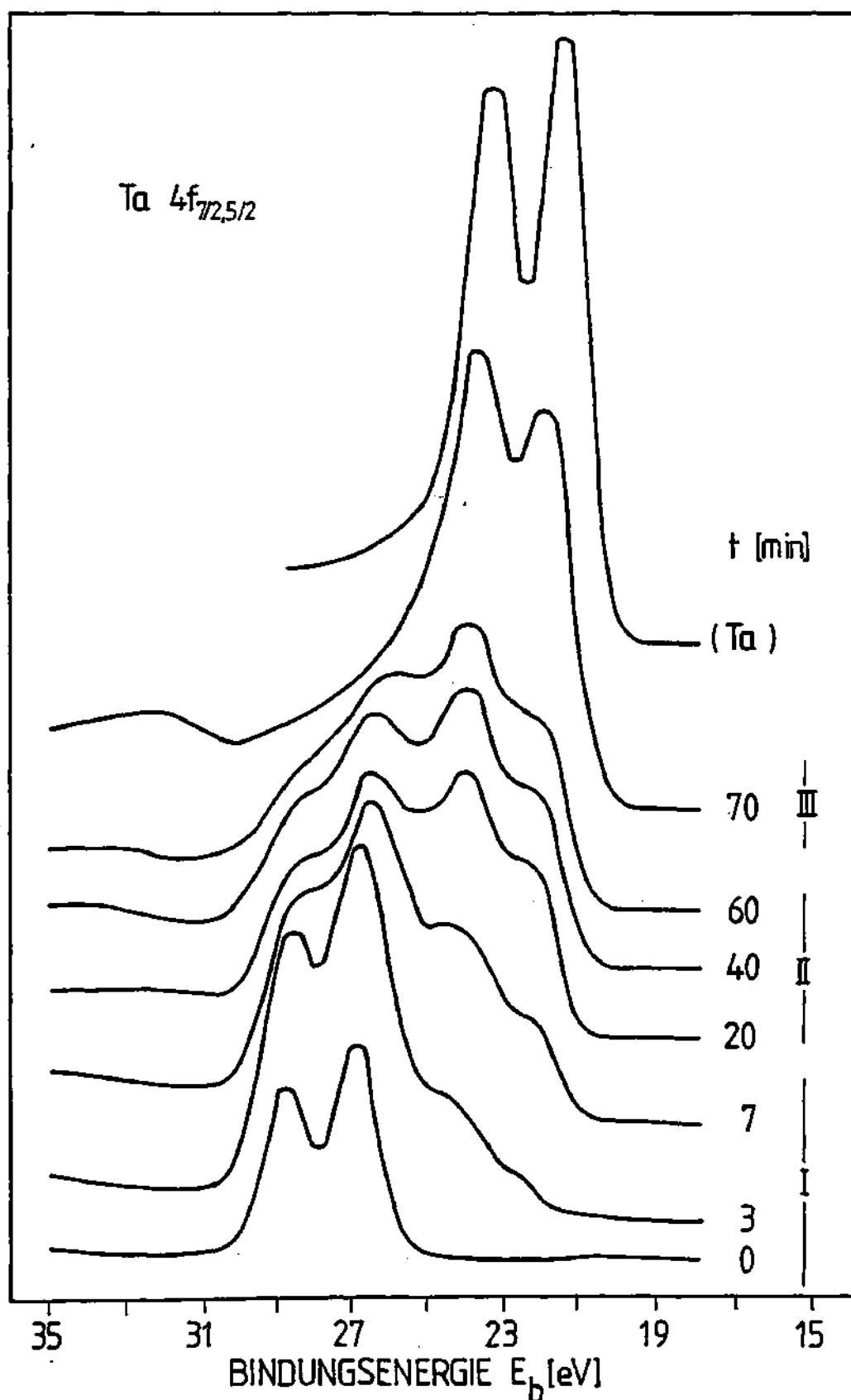


Fig. 3.26.- Espectros XPS de la línea Ta($4f_{7/2, 5/2}$) de una muestra de Ta_2O_5 en función del tiempo de sputtering. (3keV-Ar).

Tabla 3.7.- Energías de enlace para Ta y óxidos.

Oxid	Linie	E_b [eV]	$\Gamma_{1/2}$ [eV]	E_b (Literatur)	
				/91/ +	/92/
Ta ₂ O ₅	4f _{7/2}	26,8 ± 0,2	1,6 ± 0,2		26,8
	4f _{5/2}	28,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2		
	4d _{5/2}	231 ± 0,5			230,8
	4d _{3/2}	242,5 ± 0,5			
	4p _{3/2}	405 ± 1			
TaO ₂	4f _{7/2}	26 ± 0,4	1,6 ± 0,4		
	4f _{5/2}	27,8 ± 0,4	1,6 ± 0,4		
TaO	4f _{7/2}	24 ± 0,4	1,6 ± 0,4		
	4f _{5/2}	25,8 ± 0,4	1,6 ± 0,4		
Ta	4f _{7/2}	21,8 ± 0,4		21,7	21,8
	4f _{5/2}	23,6 ± 0,4		23,5	
	4d _{5/2}	226 ± 0,5			226,9
	4d _{3/2}	237,5 ± 0,5			
	4p _{3/2}	400 ± 1			
O _{oxid}	1s	531,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2		
O _{hidroxiid}	1 s	532,8 ± 0,4			

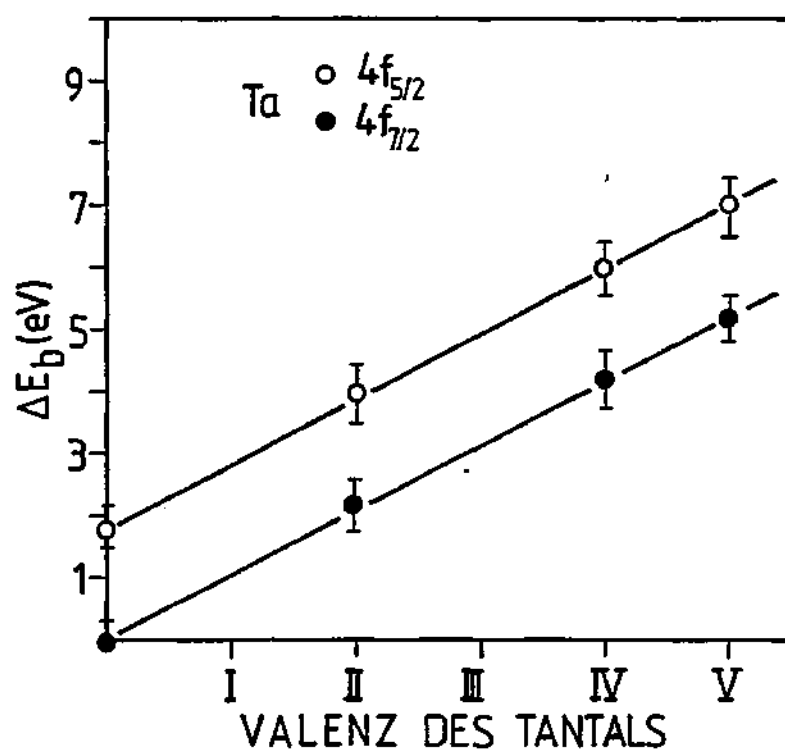


Fig. 2.27.- Desplazamiento de la energía de enlace E_b de la línea Ta($4f_{7/2}, 5/2$) en función del estado de oxidación.

En el caso de una muestra de Ta_2O_5 , el efecto de bombardeo con iones de Ar queda reflejado en la fig. 3.26. La figura muestra el doblete $4f_{7/2,5/2}$ del Tantalio en función del tiempo de sputtering. Como en el caso del Nb_2O_5 , el ensanchamiento de las líneas y la aparición de nuevos picos son los efectos mas importantes. La tabla 3.8, resume los valores de la energía de enlace y anchura media de las líneas correspondientes a los diferentes subóxidos, obtenidos mediante el proceso de deconvolución antes mencionado, y comparados con valores obtenidos de la literatura. La adscripción de las distintas líneas a los diferentes subóxidos se realizó suponiendo la dependencia lineal entre el desplazamiento químico y la valencia que se ha representado en la fig.3.27.

Tal suposición se realizó teniendo en cuenta la semejanza química entre el Niobio y el Tantalio debido a la falta de medidas experimentales en subóxidos de Tantalio.

La fig.3.28 representa la intensidad de las líneas $O(1s)$ y $Ta(4f_{7/2})$ para los diferentes estados de oxidación detectados (Ta^{5+} , Ta^{4+} , Ta^{2+} , Ta^0) en función del tiempo de sputtering.

Los dos perfiles "químicos" representados en las fig. 3.24 y 3.27 muestran claramente las tres zonas que ya discutimos en el caso de perfiles obtenidos con AES.

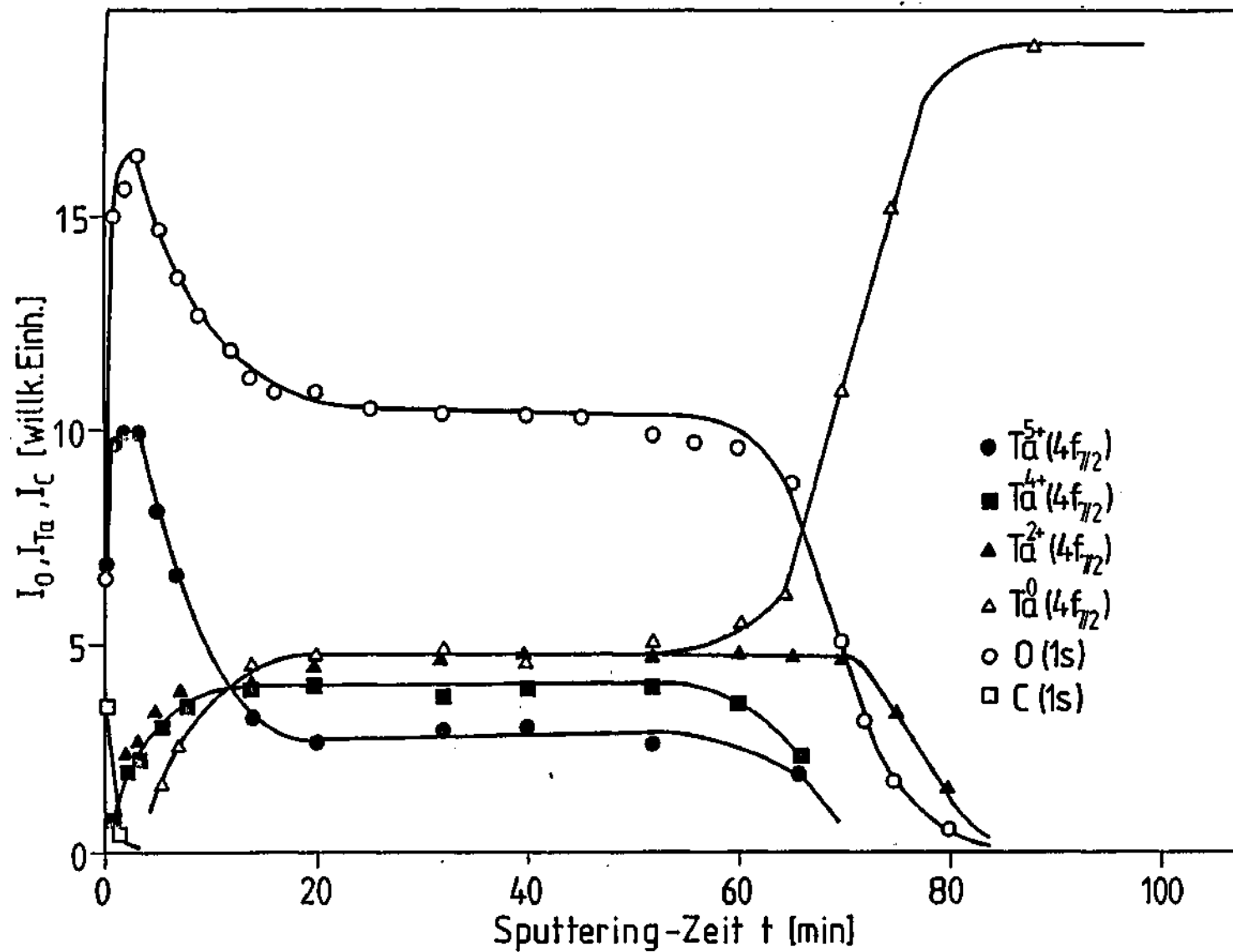


Fig. 3.28.- Perfil de concentración de una muestra de Ta_2O_5/Ta . Se representan las intensidades I_{Ta} de los diferentes estados de oxidación ($Ta^{5+}, Ta^{4+}, Ta^{2+}, Ta^0$) $I_O(O1s)$ e $I_C(C1s)$ en función del tiempo de sputtering.

Un transitorio (I) durante el cual el sputtering preferencial de oxígeno causa un proceso de reducción del óxido original. La variación continua del contenido en oxígeno en una capa superficial de la muestra origina la sucesiva formación de subóxidos hasta alcanzar el estado estacionario representado por la zona II. Es interesante observar la sucesiva anulación de las intensidades correspondientes a los distintos grados de oxidación en orden decreciente con relación a este y a medida que decrece la señal de oxígeno (zona III).

3.5.2. Reducción de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 por bombardeo con iones de Argón.

Efectos similares a los observados en las líneas Nb3d y Ta4f se obtuvieron en los dobletes Nb3p y Ta4d, tal y como muestran las figs. 3.29 y 3.30 respectivamente.

El efecto de reducción del óxido queda claramente reflejado en el ensanchamiento y desplazamiento de las líneas antes mencionadas.

La cinética de esta reducción puede estudiarse con algún detalle en los transitorios (zona I) de los perfiles representados en las fig. 3.24, 3.28. En ambas figuras se observa la caída exponencial de la intensidad de la señal de oxígeno que ya se describió en el cap. 3.2.1.1 mediante el modelo allí discutido.

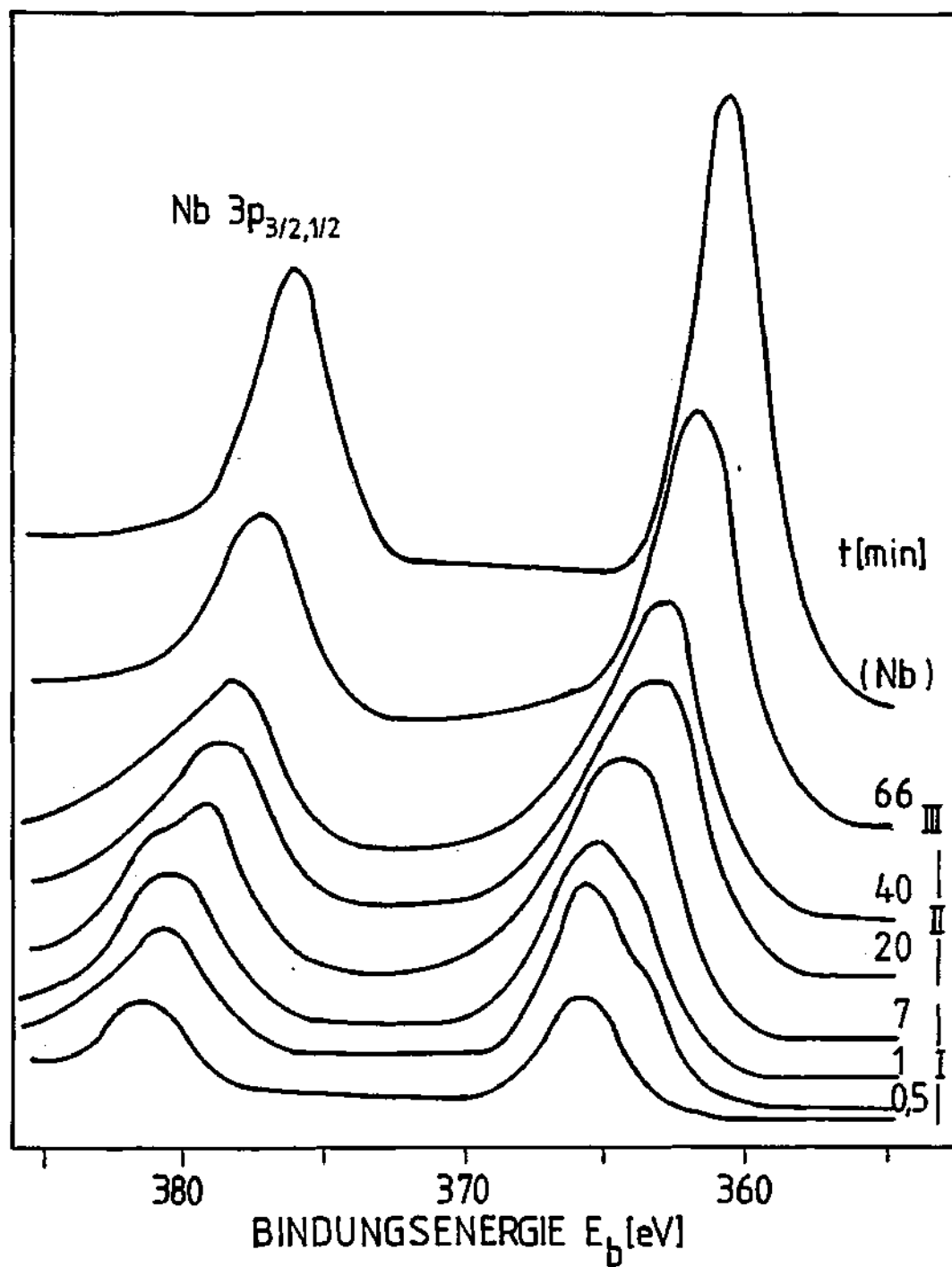


Fig. 3.29.- Espectros XPS de la línea Nb($3p_{3/2,1/2}$) de una muestra de Nb_2O_5 en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

En caso del Nb_2O_5 se reconoce claramente que durante la caída de la intensidad de la línea $\text{Nb}^{5+}(3d5/2)$ primero se forma NbO_2 y después NbO . En la zona de equilibrio (II), la superficie de la muestra queda constituida en gran parte de NbO y una pequeña contribución de NbO_2 . Composición que permanece estable frente a la continuación del bombardeo.

El análisis del transitorio con el modelo descrito en 3.2.1.1 (fig. 3.24) permite determinar

$$I_O(t=0) = 220 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$I_{\text{Nb}}^{5+}(t=0) = 120 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$\tau = 5 \pm 1 \text{ minutos}$$

La posible distribución en profundidad de los sub-óxidos detectados no puede determinarse a partir de estos resultados. Suponiendo que la señal Nb^{5+} procede del óxido Nb_2O_5 que permanece en el substrato, recubierto por los sub-óxidos mencionados, podemos estimar el espesor de la capa superficial a partir de su relación con la señal obtenida por extrapolación $I_{\text{Nb}}^{5+}(t=0)$. En este caso resulta $\delta = 2,2 \pm 0,7 \text{ nm}$ para $\lambda_{\text{Nb}}^{\text{ef}} = 1,8 \text{ nm}$ (60).

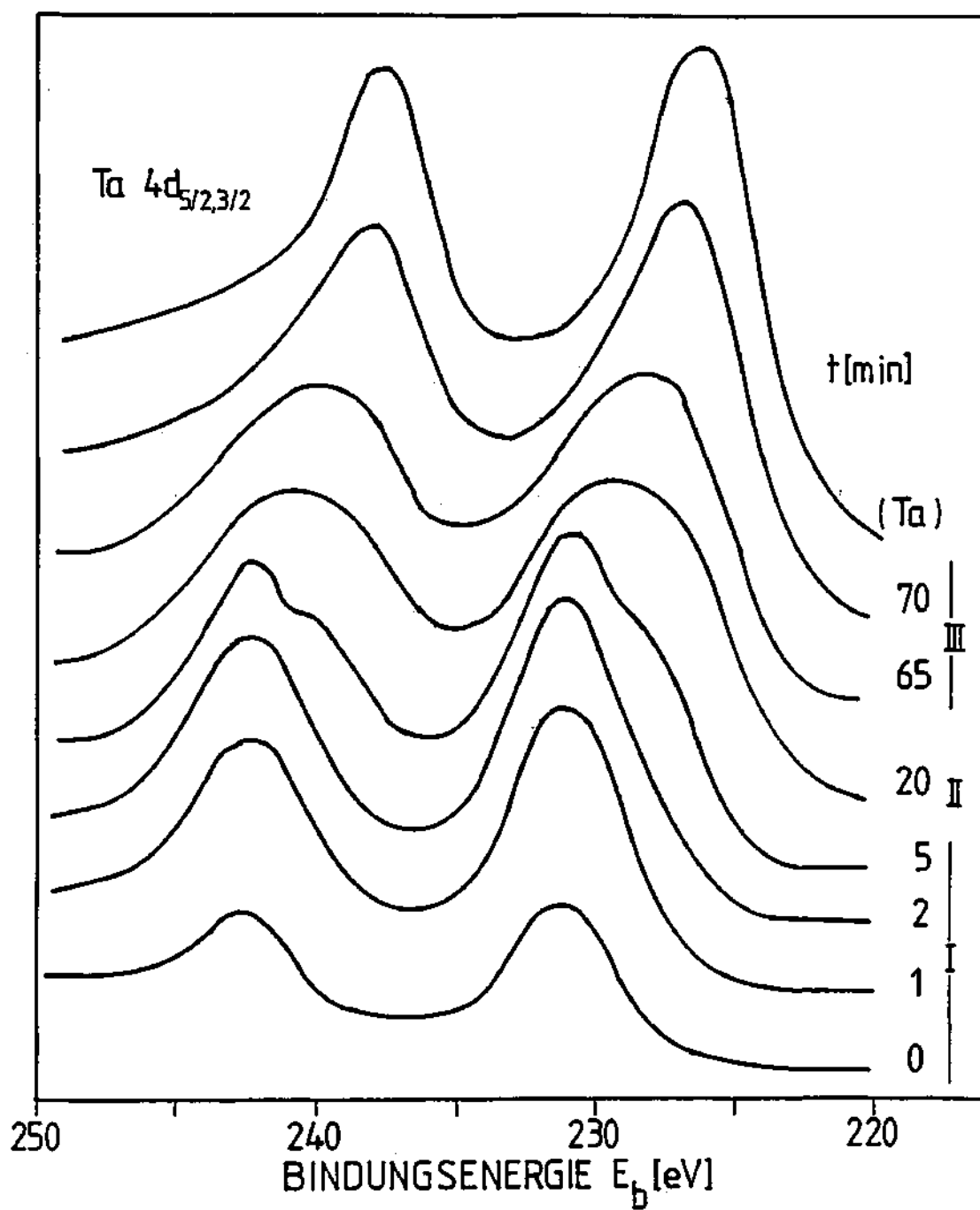


Fig. 3.30.- Espectros XPS de la línea Ta(4d_{5/2,3/2}) de una muestra de Ta₂O₅ en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

La reducción del óxido de tantalio por bombardeo con iones de Argón es análoga a la descrita para el óxido de Niobio, pero con una importante diferencia. En Ta_2O_5 el efecto de reducción alcanza la formación de átomos metálicos (Ta^0), mientras que en Nb_2O_5 el efecto finaliza con la formación de NbO .

De la fig. 3.28 se obtiene para Ta_2O_5

$$I_O(t=0) = 220 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$I_{Ta^{5+}}(t=0) = 150 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$\tau \approx 4,5 \pm 1 \text{ minuto}$$

$$\delta \approx 2,5 \pm 0,7 \text{ nm}$$

Una determinación directa de la distribución en profundidad de los distintos subóxidos detectados puede obtenerse con ayuda del método descrito en el apéndice 3.

3.5.3. Estudio de la capa superficial afectada por el bombardeo (Ta_2O_5)

Para obtener una idea sobre la distribución de los distintos subóxidos detectados dentro de la profundidad de detección del método, se analizó el doblete $Ta(4f_{7/2,5/2})$ en una muestra de Ta_2O_5 bombardeada con iones de $Ar(3\text{KeV})$ hasta la zona de equilibrio (II), en función del ángulo de emisión ψ .

La fig. 3.3.1 muestra alguno de los espectros obtenidos y su deconvolución en los respectivos componentes (Ta^{5+} , Ta^{4+} , Ta^{2+} , Ta^0). En la fig. 3.3.2 se ha representado las relaciones de intensidades de la línea $4f_{7/2}$ para Ta^{2+}/Ta^{5+} , Ta^0/Ta^{2+} y Ta^0/Ta^{4+} en función de θ y ψ .

En la fig. 3.3.2 se observa una clara dependencia de $I_{Ta^{2+}}/I_{Ta^{5+}}$ con ψ , mientras que $I_{Ta^0}/I_{Ta^{2+}}$ y $I_{Ta^0}/I_{Ta^{4+}}$ permanecen constantes dentro del margen de error. La interpretación de estos resultados nos lleva a considerar que los productos de la reducción, es decir, Ta , TaO y TaO_2 , se hallan distribuidos homogéneamente en una capa superficial, mientras que el óxido Ta_2O_5 permanece en su forma original, como sustrato, bajo la anterior capa.

Las proporciones entre las distintas intensidades nos determinan así mismo las proporciones de sus concentraciones ($Ta:TaO_2:TaO=1:1:1,3$). La composición media resulta entonces aproximadamente TaO , de acuerdo con los resultados obtenidos con AES en el cap. 3.2.2.

El espesor de esta capa superficial reducida se puede así mismo estimar a partir de la fig. 3.22. Suponiendo un perfil del tipo función escalón y un valor de λ constante, se cumple:

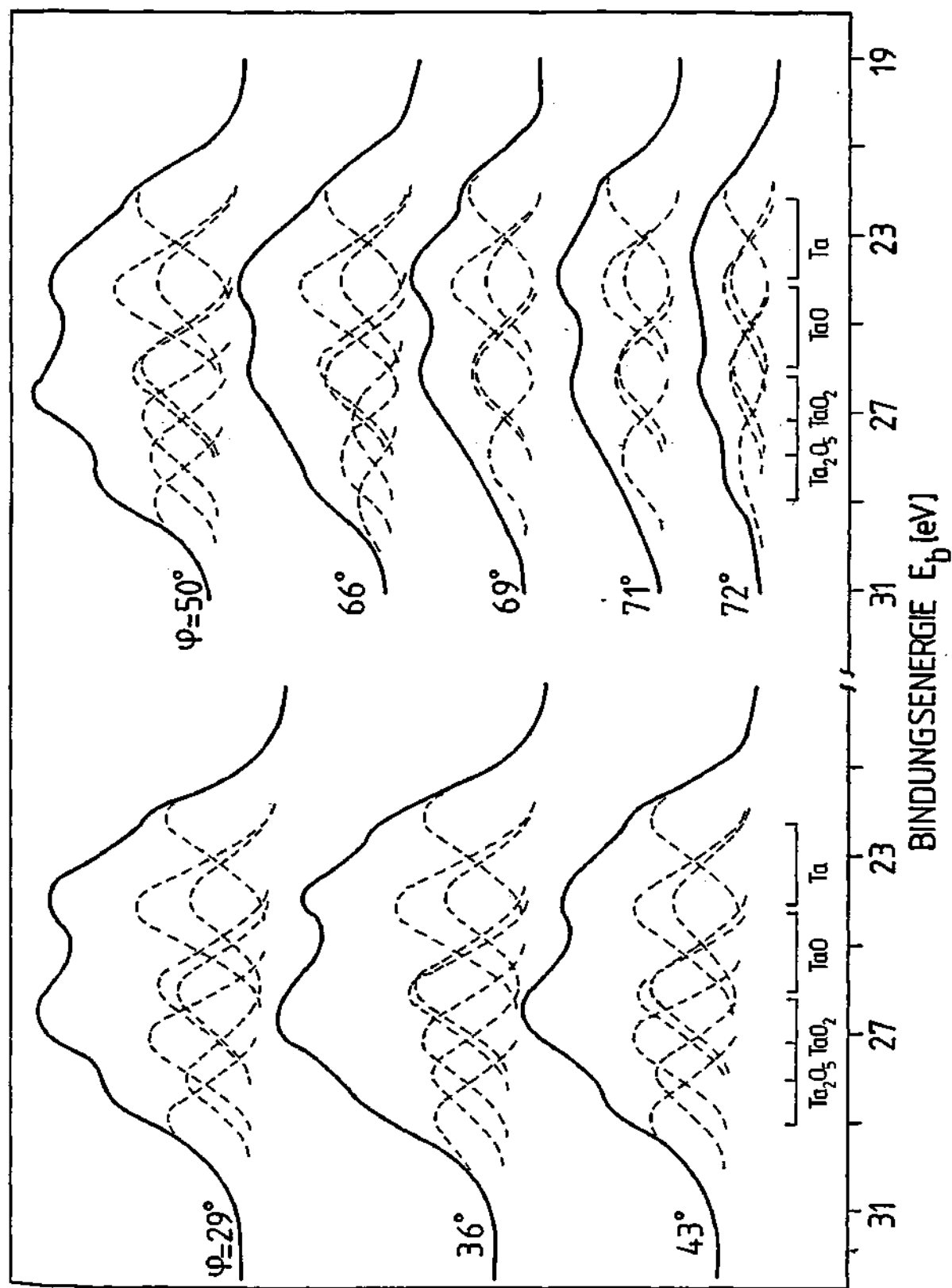


Fig. 3.31.- Espectros XPS de la línea Ta(4f_{7/2, 5/2}) de una muestra de Ta₂O₅, en la zona II en función del ángulo de emisión.

$$\frac{\Sigma I_{\text{sub}}}{I_{\text{Ta}^{5+}}} = \frac{X_{\text{Ta}}(\text{superficie})}{X_{\text{Ta}}(\text{Ta}_2\text{O}_5)} |\exp(d/\lambda_{\text{Ta}}^{\text{ef}}) - 1| \quad (3.12)$$

Puesto que $X_{\text{Ta}}(\text{superficie})/X_{\text{Ta}}(\text{Ta}_2\text{O}_5)$ es conocido a partir de la estequiometría, se puede calcular d/λ_{Ta} en función de ψ . Resultan valores que oscilan entre 0,55 y 0,72, que corresponden a valores de δ entre 1,5 y 2,2nm para $\lambda_{\text{Ta}} \approx 3\text{nm}$ ⁽⁶⁰⁾. La no uniformidad del valor de δ resultante implica seguramente que la suposición de una función escalón es demasiado severa.

A partir de los resultados anteriores podemos concluir que en el caso Ta_2O_5 :

- En estado estacionario (zona II) se forma una capa superficial compuesta de Ta, TaO y TaO₂, en equilibrio dinámico con un substrato de Ta₂O₅.
- El espesor de la capa superficial es del orden de 2nm cuando se bombardea con iones de Argon a una energía incidente de 3KeV.
- La composición media de tal capa superficial corresponde a TaO_x con $x \approx 1$.

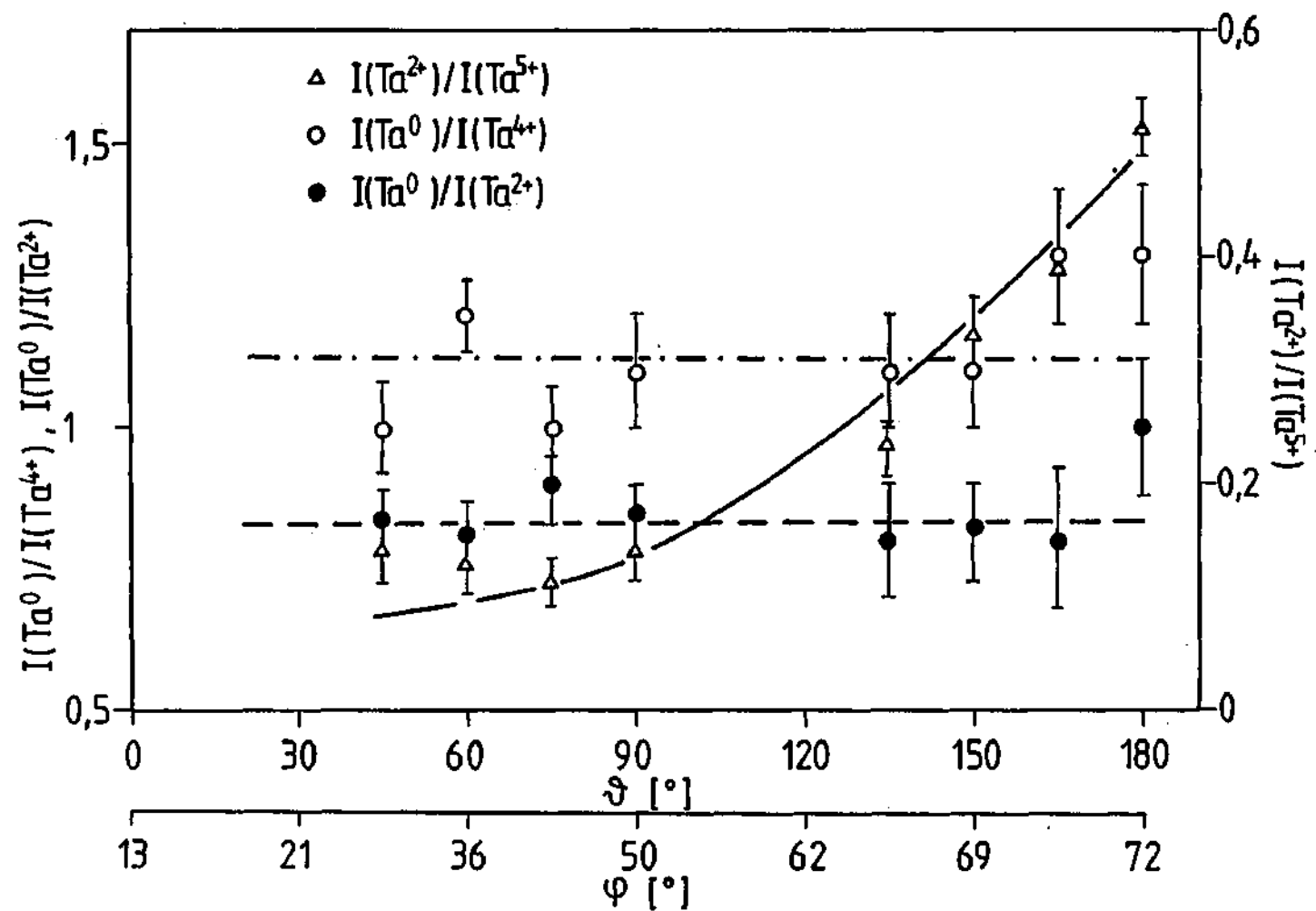


Fig. 3.32.- Razón de intensidades ($\text{Ta}^0/\text{Ta}^{4+}$, $\text{Ta}^0/\text{Ta}^{2+}$, $\text{Ta}^{2+}/\text{Ta}^{5+}$) de la línea $\text{Ta}(4f_{7/2})$ en función del azimut y ángulo de emisión .

La aplicación de estas conclusiones en el caso de Nb_2O_5 nos lleva a postular una capa superficial compuesta de NbO_2 y NbO , con una composición media correspondiente a NbO_x con $x=1,2$ y un espesor del mismo orden que para Ta_2O_5 .

3.6. REDUCCION DE OTROS OXIDOS POR BOMBARDEO CON Ar^+ .

$(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{HfO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$.

El efecto de reducción del bombardeo con iones de Argón se estudió además en óxidos anódicos del grupo IVB así como en Al_2O_3 .

Se ha estudiado el ensanchamiento y desplazamiento de las líneas XPS mas intensas en función del tiempo de sputtering. La aplicación del método de deconvolución ya descrito nos permitió determinar de una manera cuantitativa los diferentes subóxidos que se forman y la construcción de perfiles de concentración, donde se muestra la cinética, y los productos del proceso de reducción.

Aunque el mayor interés radicaba en la determinación de los subóxidos con los que se establece el equilibrio (zona II), los resultados permitieron hacer algunas estimaciones cuantitativas sobre otros aspectos importantes.

Las condiciones de sputtering se mantuvieron constantes para todos los óxidos con el fin de facilitar la comparación de los resultados entre sí. Se utilizó un haz de iones de Argón de 3KeV, cuyo diámetro era del orden de 5mm.

A continuación se relacionan de forma sistemática

los resultados obtenidos en los diferentes óxidos.

3.6.1. TiO₂.

Las líneas Ti(2p) y Ti(3s) en función del tiempo de sputtering se han representado en las fig. 3.34 y 3.35 respectivamente.

El proceso de deconvolución se aplicó al doblete Ti(2p_{3/2}, 1/2), donde tuvo que tenerse en cuenta la diferen
cia de anchura entre ambos componentes. Los resultados se han resumido en la tabla 3.10 junto con valores publicados en la literatura. La diferencia de energía de enlace observa
da entre TiO₂ y el metal Ti fué $\Delta E_b(2p_{3/2}) \sim 5,3 \pm 0,4 \text{ eV}$ comparable a resultados publicados $\Delta E_b(2p_{3/2}) = 5,9 \text{ eV}^{(93)}$, $\Delta E_b(2p_{3/2}) = 4,9 \text{ eV}^{(96)}$ ó $\Delta E_b(2p_{3/2}) = 5,5 \text{ eV}^{(97)}$. En el caso de las líneas 3p_{3/2} y 3s el desplazamiento observado fue de $5 \text{ eV} \pm 1$ y 4 ± 1 respectivamente.

La adscripción de las diferentes líneas a los disti
ntos subóxidos se hizo con ayuda de valores publicados en diversos trabajos^(91,96-98).

La figura 3.35 representa las intensidades de la línea Ti(2p_{3/2}) en sus diferentes estados de oxidación, así como la del oxígeno O(1s) para la cual se observaron así mismo

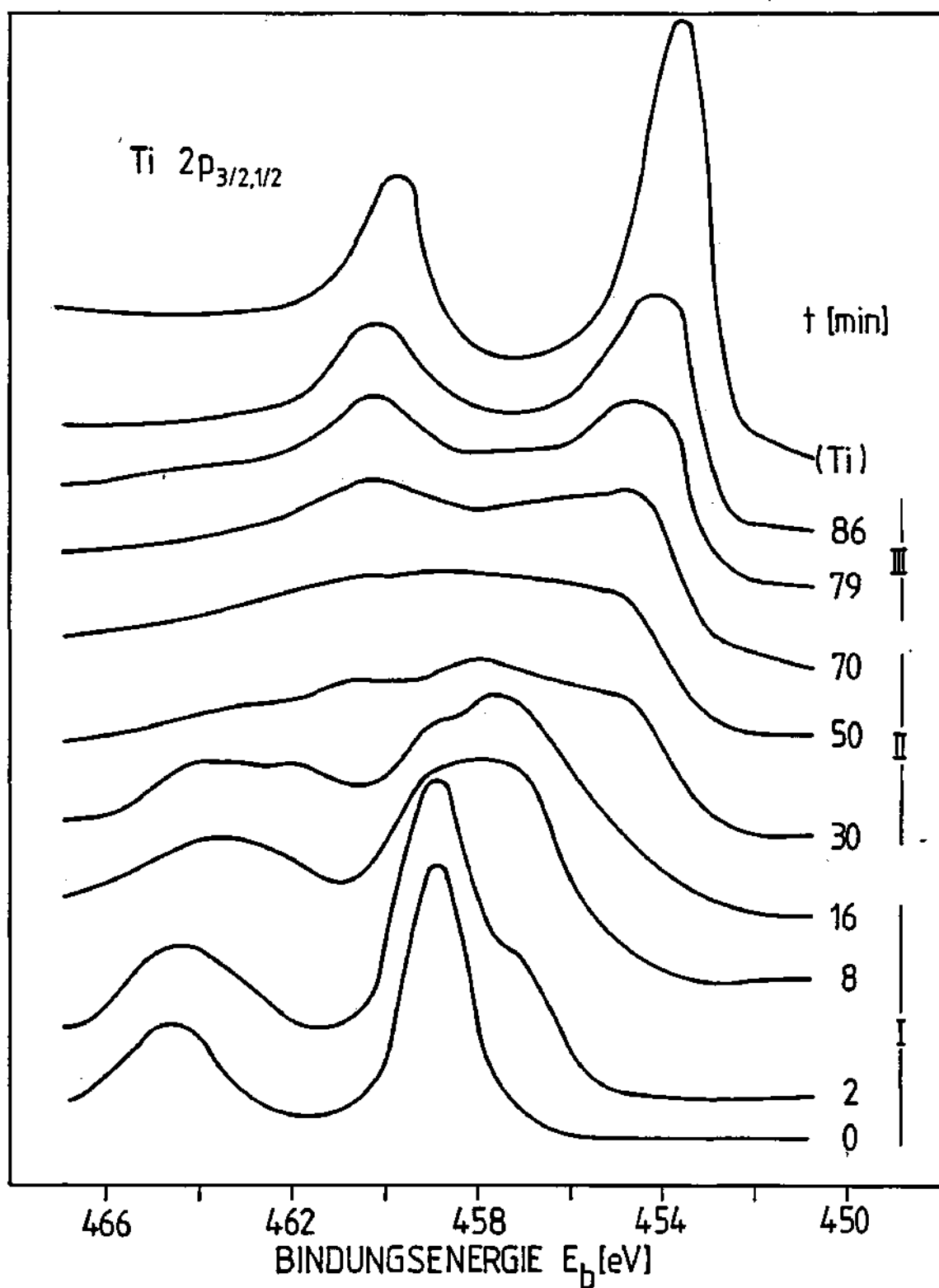


Fig. 3.33.- Espectros XPS de la línea Ti(2p_{3/2,1/2}) de una muestra de TiO₂ en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

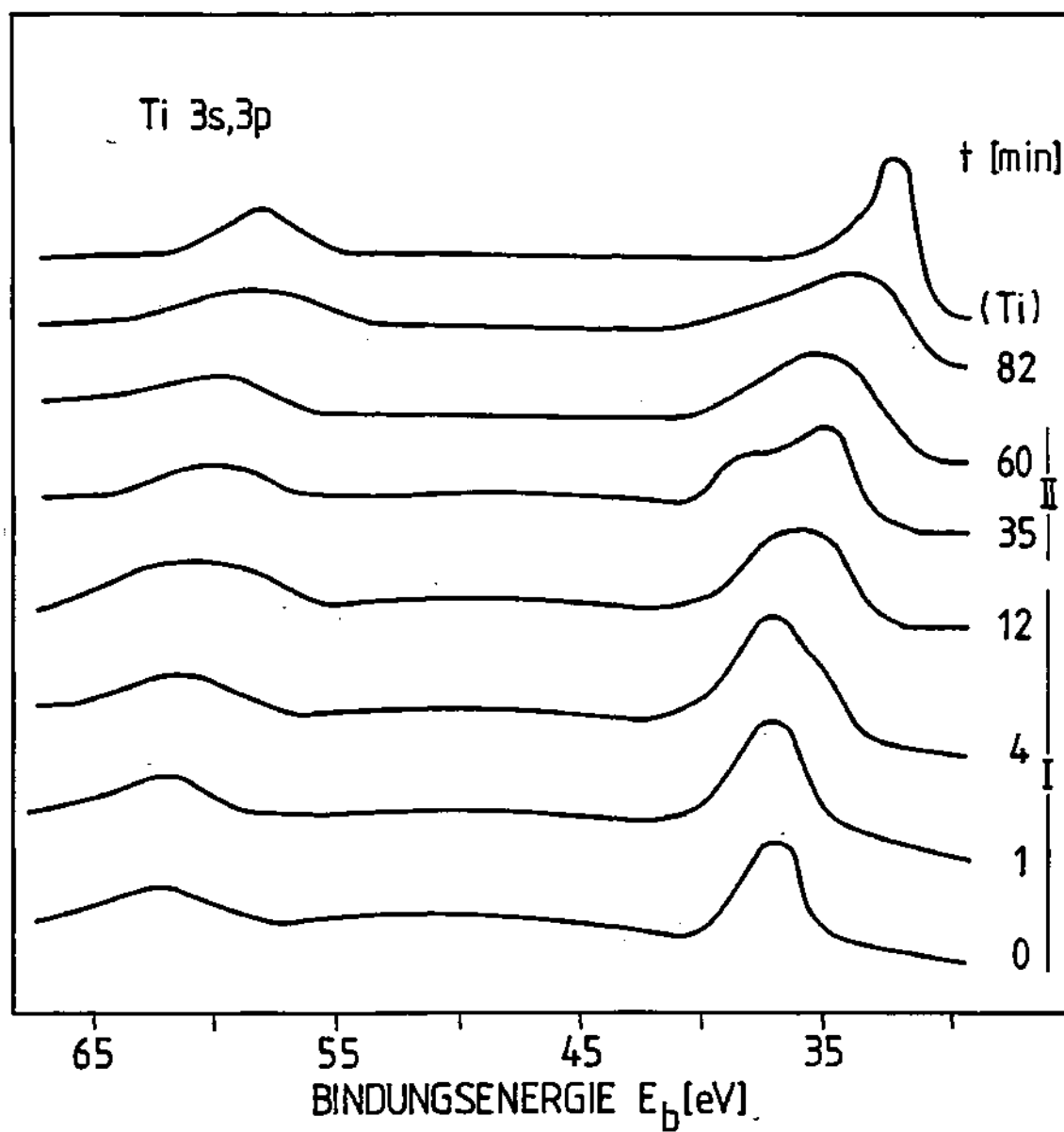


Fig.3.34.- Espectros XPS de las líneas Ti(3p, 3s) de una muestra de TiO_2 en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

dos componentes a energías $E_b = 530,6\text{eV}$ y $E_b = 532,2\text{ eV}$, cuyas intensidades se han representado también por separado.

Aunque generalmente la componente O_{1s} (532,2 eV) se adscribe a oxígeno en forma de hidróxido^(57,58), es interesante recalcar el paralelismo de la intensidad de tal componente con la correspondiente a Ti^{2+} ($2p_{3/2}$) en la fig. 3.35.

La fig. 3.35 muestra además de una forma clara que el primer producto de la reducción de TiO_2 es Ti_2O_3 para posteriormente aparecer TiO . Ti en estado metálico se detectó únicamente en la interfase.

El estado estacionario (zona II) queda en este caso caracterizado por la formación de $Ti_2O_3 + TiO$. Considerando una distribución homogénea de ambos óxidos, resulta una composición media TiO_x con $x \sim 1,3$, en una capa de espesor $\delta \sim 1,8 \pm 0,6\text{ nm}$.

Otros parámetros de interés que se pueden obtener de la fig. 3.35 son:

$$\begin{aligned} I_{Ti^{4+}}(t=0) &\sim 120 \pm 10 \text{ u.a.} \\ I_O(t=0) &\sim 155 \pm 10 \text{ u.a.} \end{aligned}$$

que corresponden a las intensidades en una muestra homogénea de TiO_2 , y el τ correspondiente al transitorio de la señal de oxígeno $\tau = 8 \pm 1\text{ min}$.

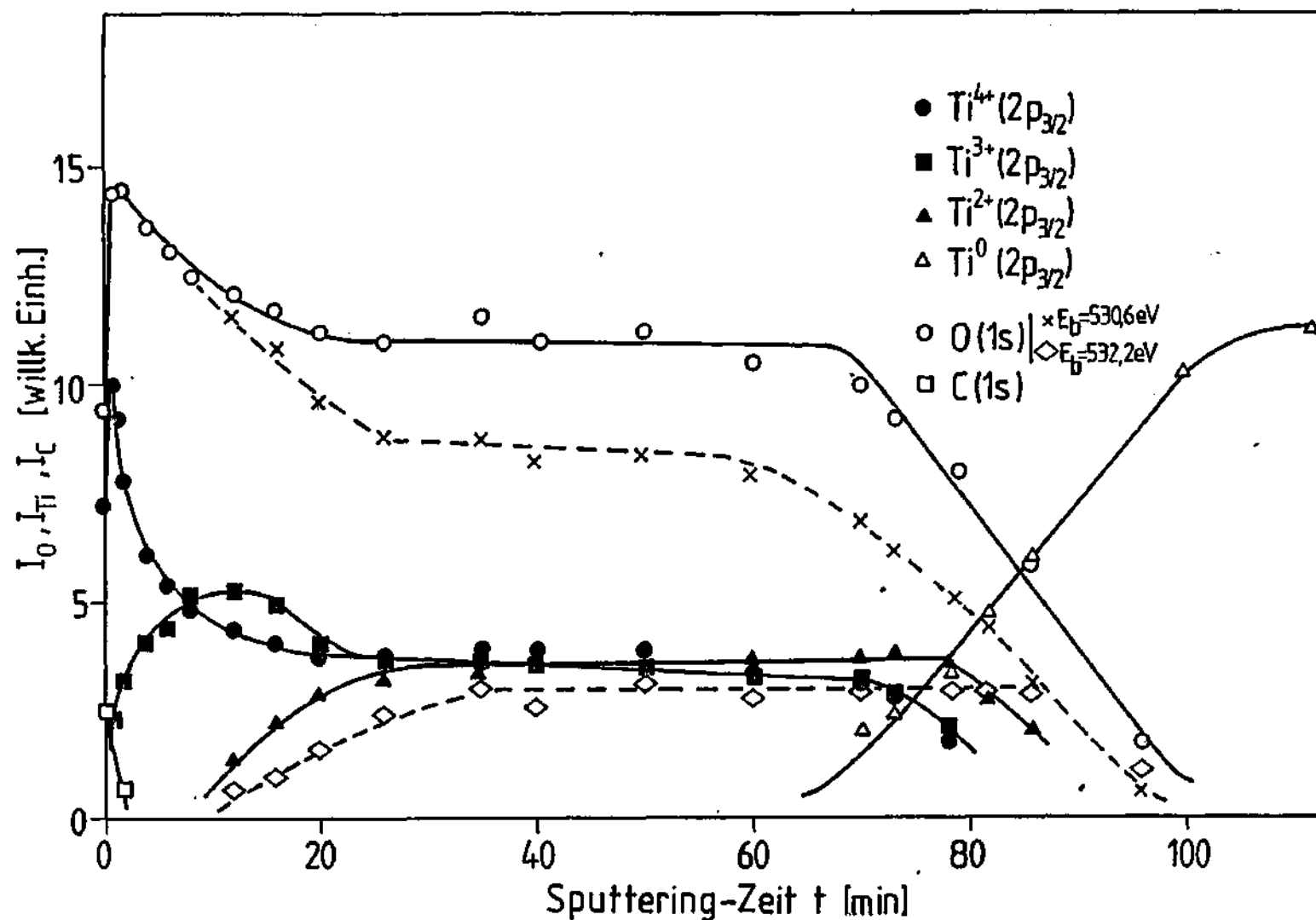


Fig. 3.35.- Perfil de concentración de una muestra de TiO_2/Ti . Se representan las intensidades I_0 , I_{Ti} en función del tiempo de sputtering y para los distintos estados de oxidación.

Tabla 3.8.- Energías de enlace para Ti y óxidos.

Oxid	Linie	E_b [eV]	$I_{1/2}$ [eV]	E_b [eV] (Literatur)		
				/87/	/91/ ⁺	/98/
TiO ₂	2p _{3/2}	458,9 ± 0,2	1,6 ± 0,2	458,8	458,5	458,5
	2p _{1/2}	464,6 ± 0,2	2,4 ± 0,2		464,2	464,6
	3s	62 ± 0,5				
	3p _{3/2}	37,5 ± 0,5				
Ti ₂ O ₃	2p _{3/2}	457,2 ± 0,4	1,9 ± 0,4			457,8
	2p _{1/2}	462,9 ± 0,4	2,4 ± 0,4			463,2
TiO	2p _{3/2}	455,2 ± 0,4	1,9 ± 0,4	455,3	455	
	2p _{1/2}	461 ± 0,4	2,4 ± 0,4		460,9	
Ti	2p _{3/2}	453,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2	453,4	453,8	453,9
	2p _{1/2}	460 ± 0,2	2 ± 0,2		459,95	459,9
	3p _{3/2}	58,2 ± 0,5				
	3s	32,5 ± 0,5				
O	1s	530,6 ± 0,2	1,6 ± 0,2			
		532,4 ± 0,4	1,6 ± 0,2			

3.6.2. ZrO₂.

La fig. 3.36 representa la evolución con el tiempo de sputtering de la línea 3d del Zirconio partiendo de la correspondiente a ZrO₂. Análogamente, la fig. 3.37 representa la influencia del bombardeo con Argón sobre el doblete ³P_{3/2, 1/2}.

Para t=0, el espectro 3d representado en la fig. 3.36 muestra un doblete (3d_{5/2, 3/2}) a energías E_p=182,3[±]0,2eV y E_p= 184,7[±]0,2eV. respectivamente en buena concordancia con valores publicados para ZrO₂⁽⁹¹⁾.

La deconvolución del espectro correspondiente a 8 minutos de sputtering muestra la aparición de un nuevo doblete a E_p= 180,7eV y 183,1eV que se adscribió al monóxido ZrO, en base al desplazamiento químico observado respecto al metal, pues no se encontraron valores publicados para su comparación.

Si el proceso de sputtering continúa, se llega a la formación de zirconio metálico según se observa en los espectros correspondientes a la zona de equilibrio (II).

El espectro que se obtiene tras el sputtering de

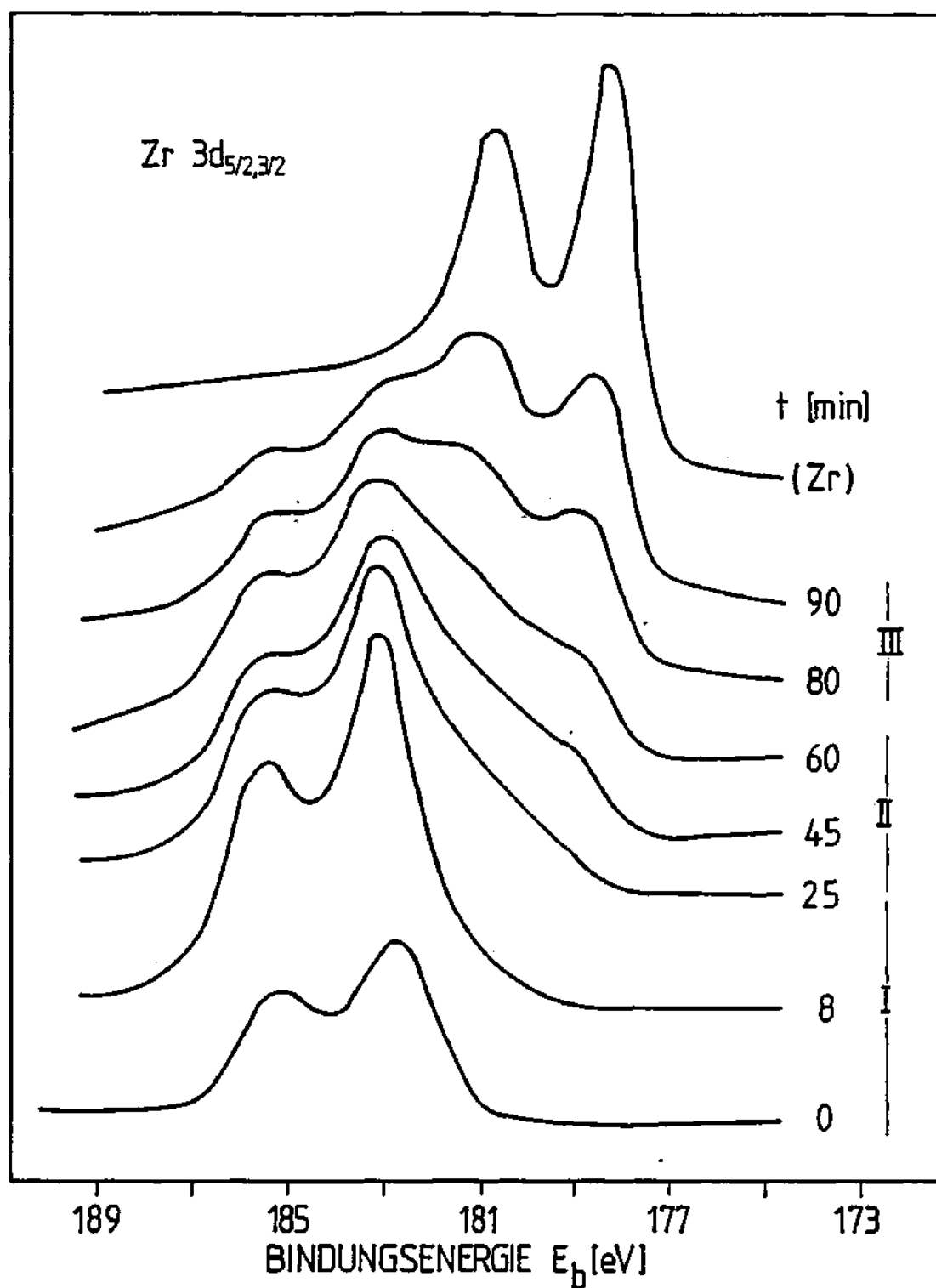


Fig. 3.36.- Espectros XPS de la Línea $Zr(3d_{5/2,1/2})$ de una muestra de ZrO_2 en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

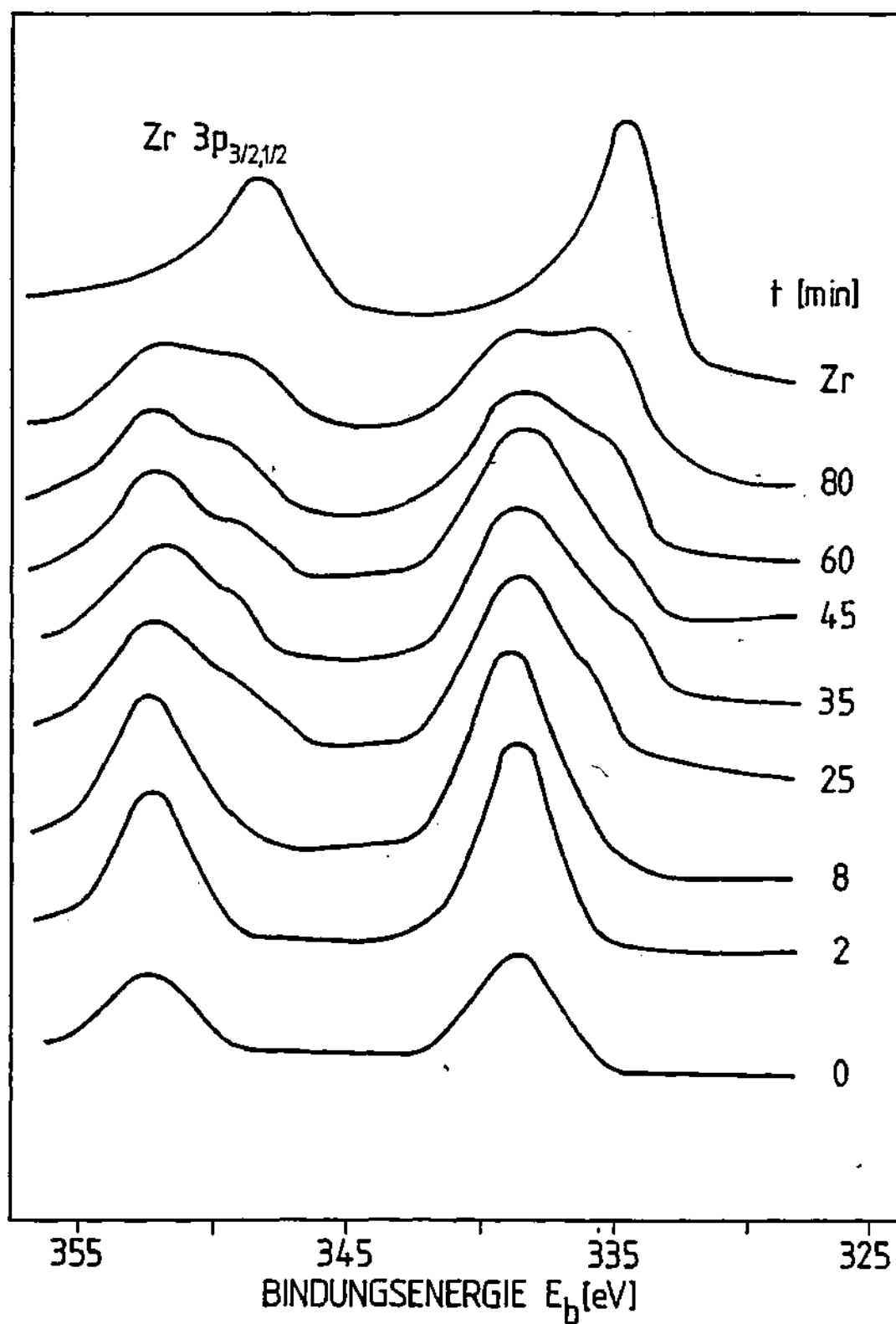


Fig. 3.37.- Espectros XPS de la línea $Zr(3p_{3/2,1/2})$ de una muestra de ZrO_2 en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

Tabla 3.9.- Energías de enlace para Zr y óxidos.

Oxid	Linie	E_b [ev]	$I'_{1/2}$ [ev]	E_b [ev]	E_b [ev] $_{91}^{+}$	(Literatur)
ZrO ₂	3d _{5/2}	182,3 ± 0,2	1,8 ± 0,2		182,4	
	3d _{3/2}	184,7 ± 0,2	1,8 ± 0,2			
	3p _{3/2}	338 ± 0,5				
	3p _{1/2}	351,6 ± 0,5				
ZrO	3d _{5/2}	180,7 ± 0,4	1,8 ± 0,4			
	3d _{3/2}	183,1 ± 0,4	1,8 ± 0,4			
Zr	3d _{5/2}	178,5 ± 0,2	1,8 ± 0,2		178,7	
	3d _{3/2}	180,9 ± 0,2	1,8 ± 0,2		181,1	
O'	3p _{3/2}	334 ± 0,5				
	3p _{1/2}	348 ± 0,5				
	1s	530,4 ± 0,2	1,7 ± 0,2			

toda la capa de óxido, correspondiente al zirconio metálico, presenta un desplazamiento con respecto al doblete original de ZrO_2 , $\Delta E_b = 3,8 \pm 0,4 \text{ eV}$ comparable al publicado por Holm et al. ⁽⁹³⁾ $\Delta E_b = 4,2 \text{ eV}$.

La tabla 3.9 resume las energías de enlace y anchura media de las distintas líneas correspondientes a los diferentes estados de oxidación observados, obtenidos por deconvolución junto con algunos valores de la literatura.

La representación de las intensidades medidas para las líneas $\text{O}(1s)$ y $\text{Zr}(3d_{5/2})$ en sus distintos grados de oxidación, en función del tiempo de sputtering dió lugar a la fig. 3.38.

Parámetros de interés que se pueden deducir de la fig. 3.38 son:

$$I_{\text{Zr}^{4+}}(t=0) \approx 115 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$I_{\text{O}}(t=0) \approx 160 \pm 10 \text{ u.a.}$$

que corresponden a las intensidades en una muestra homogénea de ZrO_2 , y el valor de τ para el transitorio de oxígeno, $\tau \approx 10 \pm 1 \text{ min}$.

El estado estacionario (zona II) en la fig. 3.38 muestra la presencia de $\text{ZrO} + \text{Zr}$ como productos de la reducción.

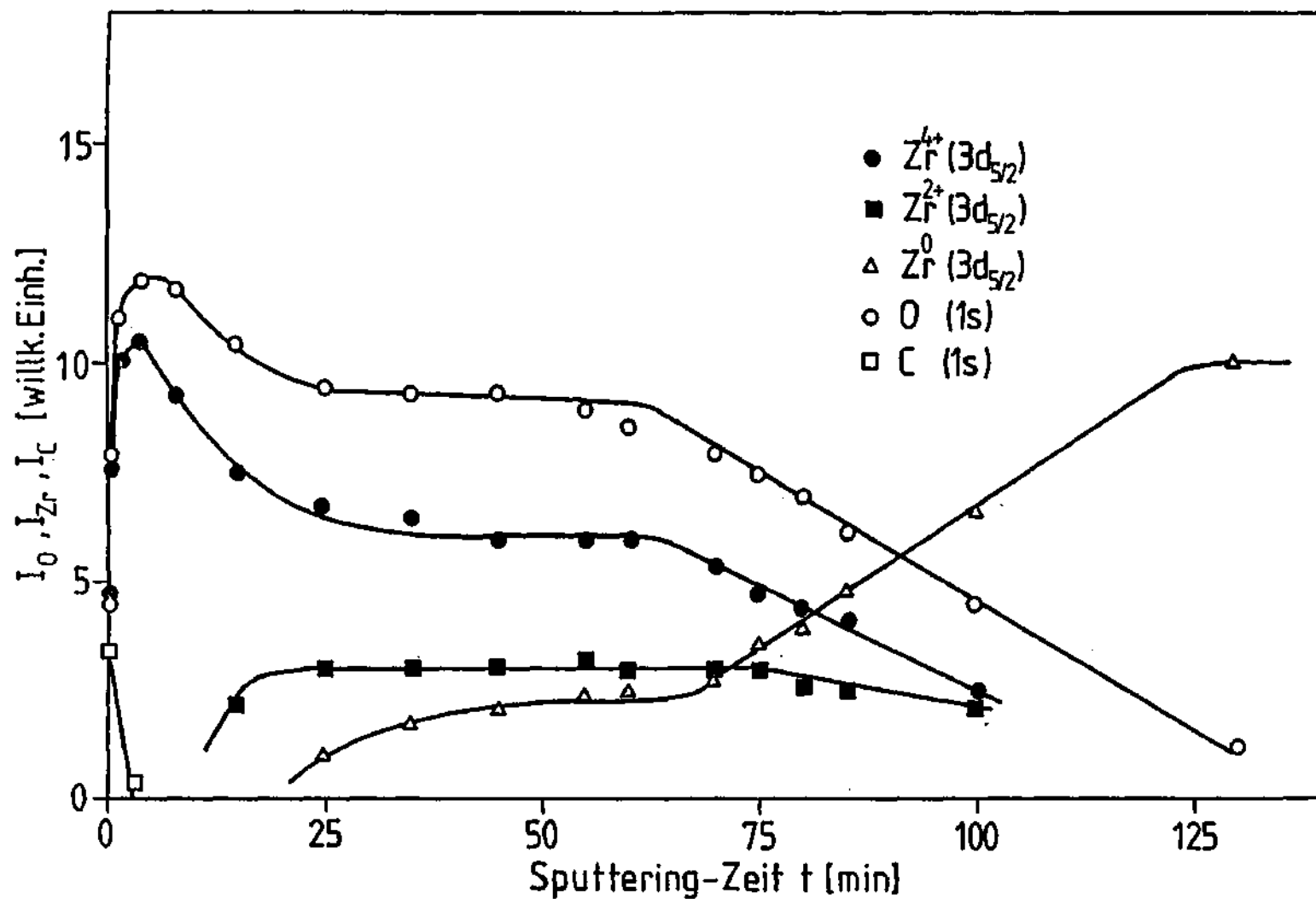


Fig.3.38.- Perfil de concentración de una muestra de ZrO_2/Zr . se representan las intensidades I_C , I_O , I_{Zr} en función del tiempo de sputtering para los distintos estados de oxidación.

ción del óxido original ZrO_2 . La composición media que resulta de considerar ZrO y Zr como únicos componentes de una capa superficial de espesor $\delta \approx 1,3 \pm 0,5$ nm es ZrO_X con $X \approx 0,6$.

3.6.3. HfO_2 .

El comportamiento de HfO_2 frente al bombardeo con iones de Ar es completamente análogo al del ZrO_2 , como se observa en las fig. 3.39, 3.40 y 3.41, donde se han representado los espectros XPS en el rango de energías correspondiente a las líneas $4f_{7/2,5/2}$ (fig. 3.39), $4d_{5/2,3/2}$ (fig. 3.40) y 4p (fig. 3.41) del Hf en función del tiempo de sputtering.

Los parámetros correspondientes a la deconvolución del doblete $\text{Hf}(4f_{7/2,5/2})$ representado en la fig. 3.39 se han agrupado en la tabla 3.10 junto con los de las otras líneas y los pocos valores publicados encontrados en la literatura⁽⁹¹⁾.

La adscripción del doblete $E_b = 15,6 \pm 0,4$ eV y $E_b = 17,2 \pm 0,4$ eV al monóxido HfO se realizó por paralelismo con ZrO y en base al desplazamiento químico observado ($\Delta E_b \approx 2$ eV).

La representación de los resultados en forma de perfil de concentración viene dada por la fig. 3.42, de don

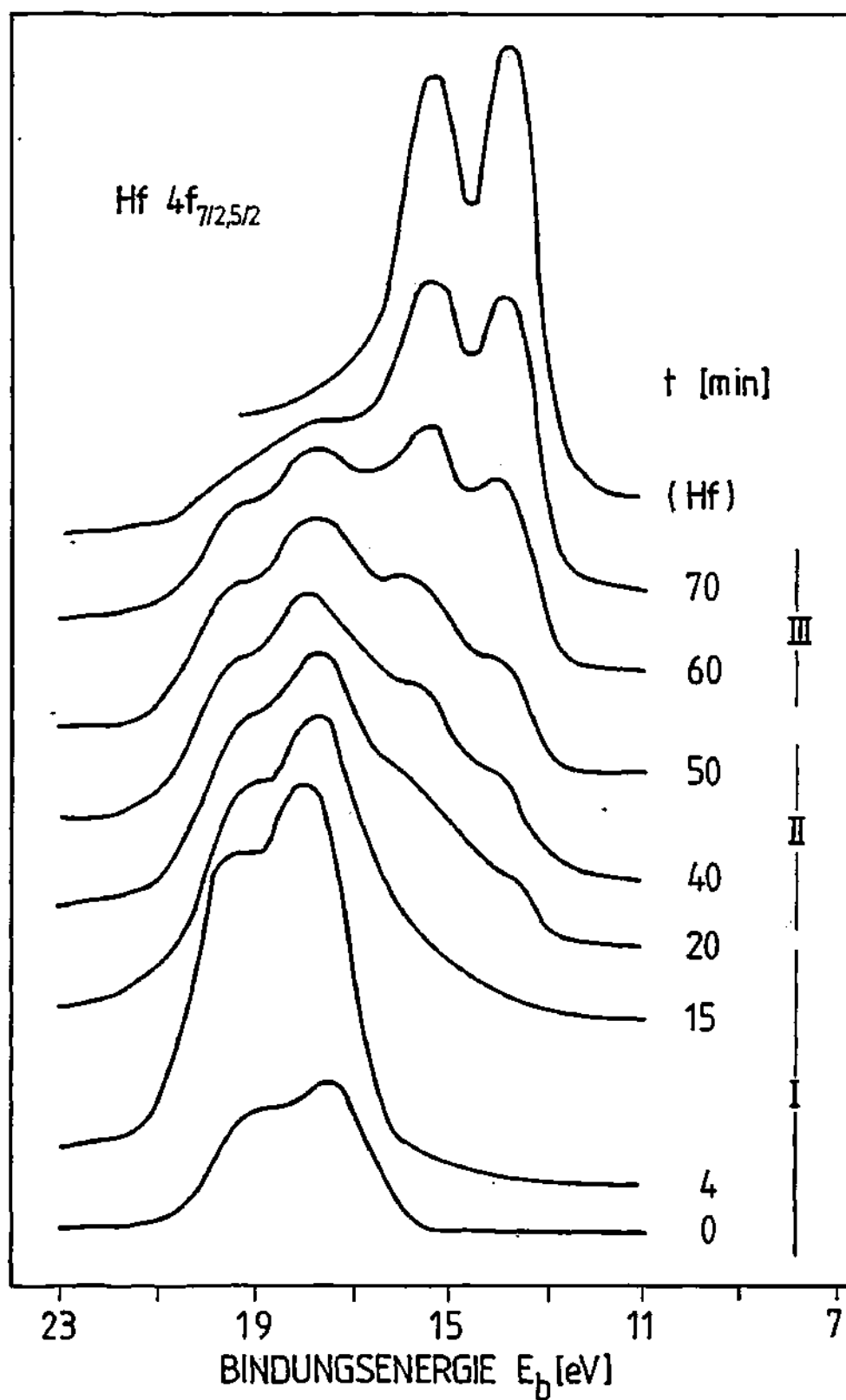


Fig.3.39.- Espectros XPS de la línea $Hf(4f_{7/2,5/2})$ de una muestra de HfO_2/Hf en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

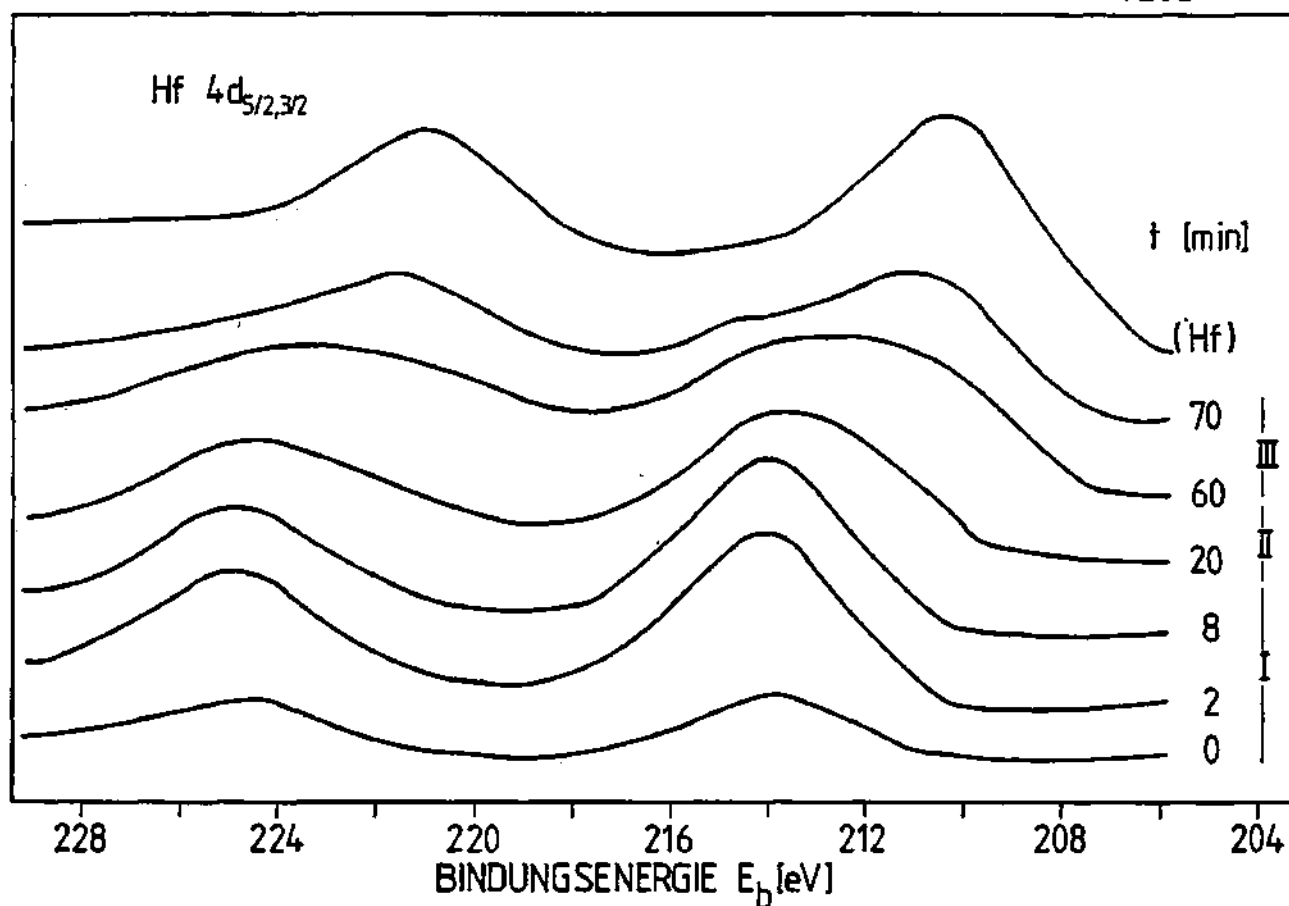


Fig. 3.40.- Espectros XPS de la línea Hf(4d_{5/2,3/2}) de una muestra de HfO₂ en función del tiempo de sputtering. (3KeV-Ar).

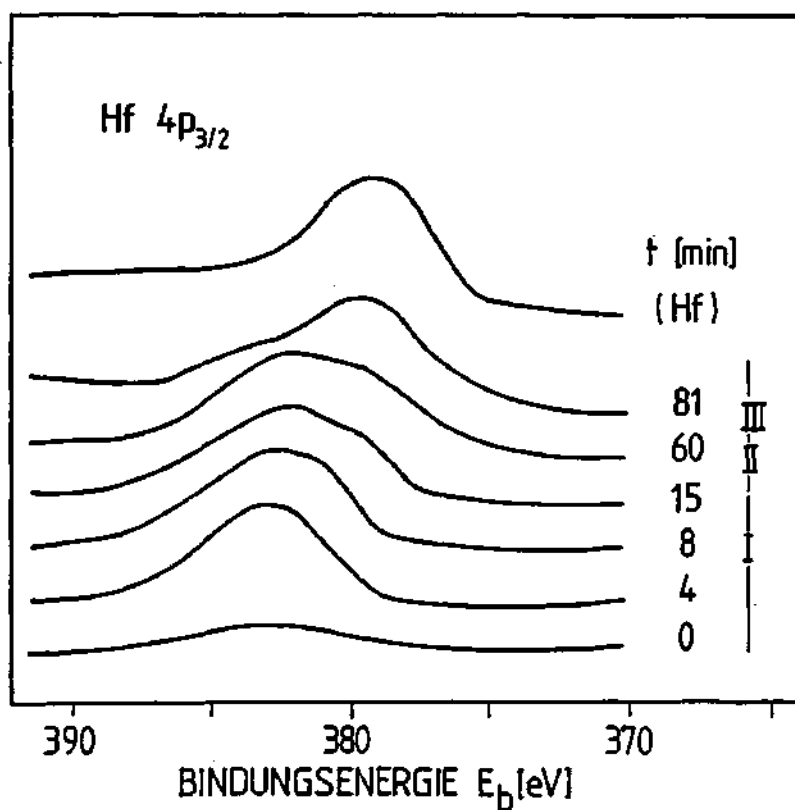


Fig. 3.41.- Espectros de la línea Hf(4p_{3/2}) de una muestra de HfO₂/Hf en función del tiempo de sputtering (3KeV-Ar).

Tabla 3.10.- Energías de enlace para Hf y óxidos.

Oxid	Linie	E_b [eV]	$\Gamma_{1/2}$ [eV]	E_b [eV] _{/91/} ⁺ (Literatur)
HfO ₂	4f _{7/2}	17,6 ± 0,2	1,7 ± 0,2	
	4f _{5/2}	19,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2	
	4d _{5/2}	213,8 ± 0,4		213,2
	4d _{3/2}	224,4 ± 0,4		
	4p _{3/2}	383 ± 0,5		
HfO	4f _{7/2}	15,6 ± 0,4	1,7 ± 0,4	
	4f _{5/2}	17,2 ± 0,4	1,7 ± 0,4	
Hf	4f _{7/2}	13,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	14,15
	4f _{5/2}	15,5 ± 0,2	1,7 ± 0,2	15,7
	4d _{5/2}	210,2 ± 0,4		
	4d _{3/2}	220,6 ± 0,4		
	4p _{3/2}	379 ± 0,5		
O _{oxid}	1s	531 ± 0,2	1,7 ± 0,2	
O _{hydr.}	1s	532,6 ± 0,4	1,7 ± 0,4	

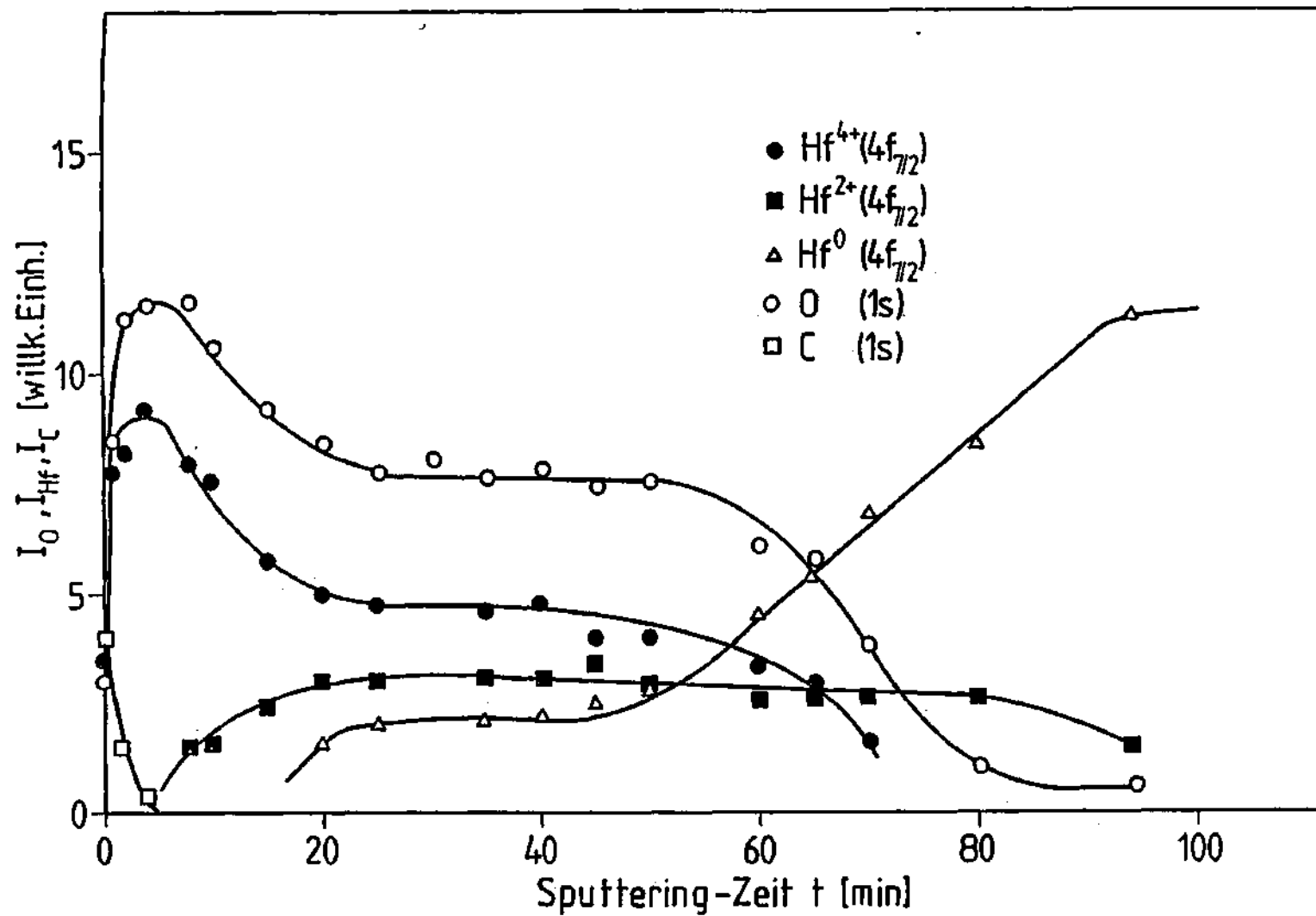


Fig. 3.42.- Perfil de concentración de una muestra de HfO_2/Hf . Se representan las intensidades I_C , I_O , I_{Hf} en función del tiempo de sputtering para los distintos estados de oxidación.

de se puede obtener:

$$I_{\text{Hf}^{4+}}(t=0) \approx 146 \pm 10 \text{ u.a.}$$

$$I_{\text{O}}(t=0) \approx 160 \pm 10 \text{ u.a.}$$

que corresponden a los valores que se medirían en una muestra homogénea de HfO_2 .

El valor de τ para el transitorio observado en la intensidad de la señal de oxígeno resulta $\tau \approx 10 \pm 1 \text{ min.}$

El estado final del proceso de reducción del HfO_2 se compone de una mezcla de HfO y Hf con una composición media HfO_x ($x \approx 0,6$) distribuida uniformemente en una capa de espesor $\delta \approx 2,1 \pm 0,6 \text{ nm.}$

3.6.4. Al_2O_3 .

Al_2O_3 fue el único de los óxidos investigados en el que no fue posible observar reducción alguna durante su decapaje mediante sputtering con iones de Argón. Dentro de nuestro error de medida, las líneas 2p y 2s del aluminio no mostraron ningún ensanchamiento durante el experimento.

Las energías de enlace y anchura media de las líneas estudiadas se dan en la tabla 3.11 junto con valores ya

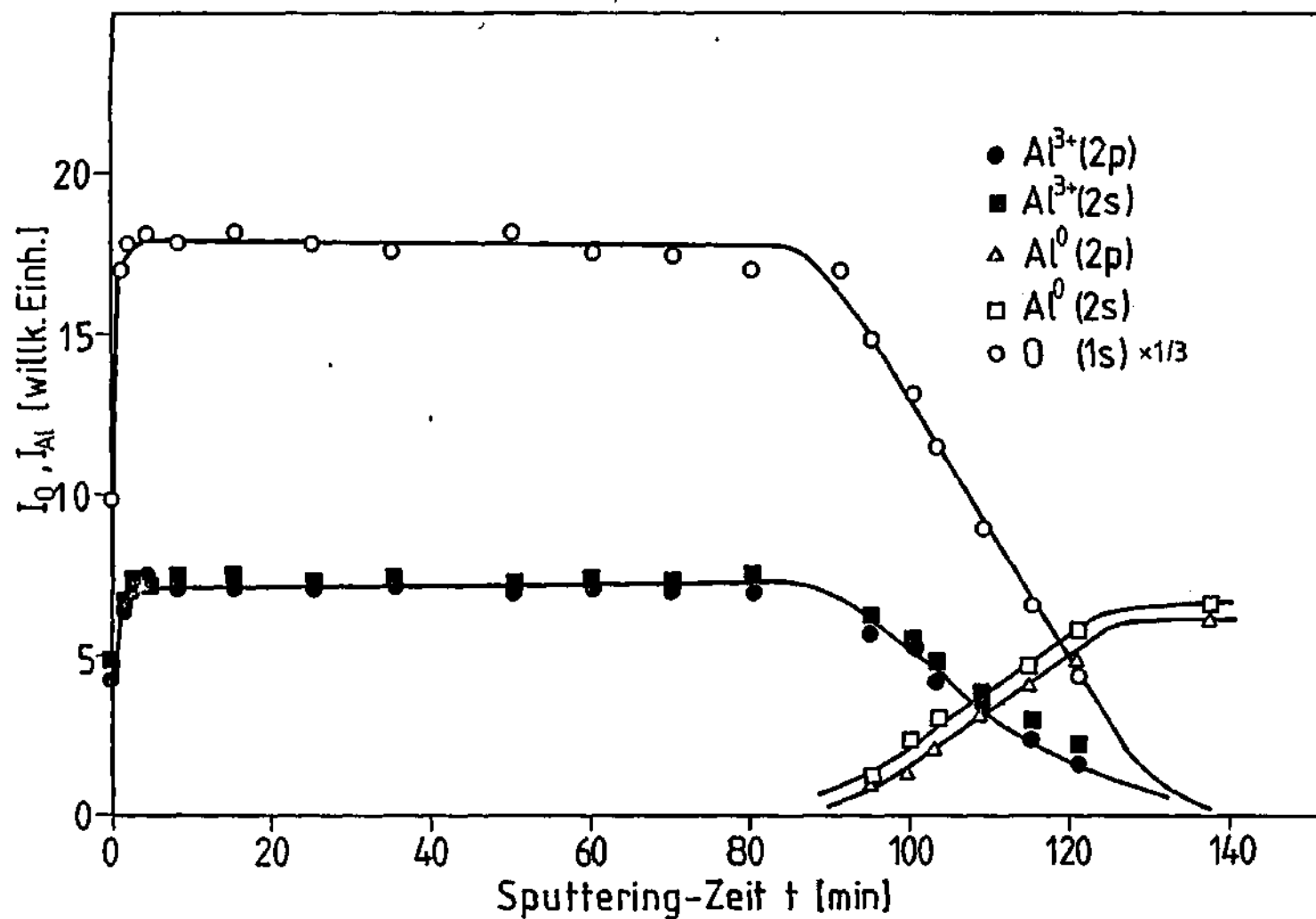


Fig. 3.43.- Perfil de concentración de una muestra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$. Se representan las intensidades I_C , I_O , I_{Al} en función del tiempo de sputtering para los distintos estados de oxidación.

publicados en la literatura^(91,92).

La diferencia de energía observada en la línea 2p para el óxido y el metal fue $\Delta E_p(2p) \simeq 2,1 \pm 0,4 \text{ eV}$, que resulta ser inferior que la publicada por Holm et al.⁽⁹³⁾ ($\Delta E_p(2p) = 2,7 \text{ eV}$) pero concuerda bastante bien con los valores medidos por otros autores^(91,92).

El correspondiente perfil de concentración se ha representado en la fig. 3.43. Las intensidades de las líneas O(1s), Al(2p) y Al(2s) se dan en función del tiempo de sputtering.

En comparación con los perfiles obtenidos para los otros óxidos se reconoce claramente la falta de un transitorio o zona I.

Tras el sputtering de la capa de contaminación se alcanza un valor constante en la relación de intensidades $I_{\text{O}}/I_{\text{Al}(2p)} = 7,5$ e $I_{\text{O}}/I_{\text{Al}(2s)} = 7,3$ que corresponden a $X_{\text{O}}/X_{\text{Al}} = 1,3 \pm 0,3$ si se utilizan los factores de sensibilidad dados por⁽⁹¹⁾. De lo que se deduce que la pérdida de oxígeno durante el bombardeo con iones de Ar(3KeV) por parte de Al_2O_3 es menor que el 5%.

Tabla 3.11.- Energías de enlace para Al_2O_3 y Al.

	Linie	E_b [eV]	$I'_{1/2}$ [eV]	E_b [eV]	(Literatur)
				/92/	/91/ ⁺
Al_2O_3	2p	$74,5 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,2$	74,5	74,7
	2s	$119,4 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	118,9	
Al	2p	$72,4 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,2$	72,4	72,65
	2s	$117,5 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	117,2	

IV. DISCUSION

A continuación discutiremos los resultados que se han presentado en el cap. 3, en comparación con resultados y modelos ya publicados por otros autores. La discusión se ha dividido en tres subcapítulos para mejor separación de los distintos aspectos del trabajo. No obstante la finalidad es adquirir un conocimiento general sobre el proceso de sputtering en óxidos anódicos para su aplicación en la cuantificación de perfiles de concentración de películas delgadas.

Primero se discuten los problemas de cuantificación de los perfiles de concentración de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 (4.1.). La reducción de los diferentes óxidos causada por bombardeo con iones de Argón es el objeto a discutir en 4.2. en comparación con resultados conocidos de otros autores. La validez de la teoría de sputtering⁽⁷⁾ y de algunos modelos existentes será revisada en el cap. 4.3. en función de los resultados experimentales que aquí se presentan.

4.1. PERFILES DE CONCENTRACION DE Ta₂O₅ y Nb₂O₅

Aunque AES se utiliza mucho mas a menudo que XPS en la obtención de perfiles de concentración, se mostró en 3.5 la buena concordancia entre los perfiles obtenidos por ambos métodos así como su complementariedad.

Como ventajas de la utilización de AES hay que reconocer la posibilidad de realizar el proceso de sputtering y análisis a la vez, así como una mayor resolución lateral, lo cual se refleja claramente en el estudio de interfases⁽⁸⁵⁾. El uso de XPS requiere por el contrario la paralización del proceso de sputtering durante el de análisis, así como la utilización de haces de iones mas anchos y de gran homogeneidad para evitar los efectos de borde. XPS requiere además un mayor tiempo de medida por espectro que AES.

La gran ventaja de XPS es la posibilidad de obtener una información química que generalmente se hace difícil de obtener en AES.

En ambos tipos de perfiles fue posible distinguir tres zonas, que se denominaron, transitorio, (zona I), estado estacionario (zona II) e interfase óxido/metal (zona III), según la propuesta de Mathieu.

Aunque en los últimos años se han publicado un gran número de perfiles de concentración de óxidos anódicos (25, 26, 34, 36, 41, 44-49) la mayoría de ellos se utilizaron en estudios parciales, preferentemente en el estudio de la interfase óxido/metal para investigar la resolución en profundidad del método (3, 11, 26, 34, 44, 45), solo en el último año se publicaron resultados cuantitativos sobre la composición de la superficie en la zona de equilibrio o zona II⁽⁴¹⁾, mientras que el transitorio permanecía sin estudiar.

Es por eso que a continuación desglosamos la discusión en lo que respecta a las tres zonas mencionadas.

a) Transitorio.

La zona I ó transitorio se caracterizó por la variación de las intensidades de las diferentes señales durante los primeros instantes del proceso de sputtering.

Aunque la zona fue reconocida por varios autores (11, 26, 41) y aclarada mediante el sputtering preferencial de los átomos de oxígeno, no existía ningún intento de cuantificación y descripción mediante modelos, a pesar del éxito obtenido por el modelo de Ho et al. ⁽²³⁾ para la descripción de procesos análogos en el caso de aleaciones metálicas.

El modelo de Ho et al. (23) tuvo que modificarse para considerar la posibilidad de que el material emitido durante el proceso de sputtering estuviera formado no solo por átomos sino también de moléculas del tipo MeO, para su aplicación a óxidos como Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

La modificación introducida permitió la descripción del transitorio observado en ambos óxidos, Ta_2O_5 y Nb_2O_5 mediante la función

$$m(t) = (m_0 - m_\infty) \exp(-t/\tau) + m_\infty \quad (4.1)$$

donde m es la composición de la superficie y los índices se refieren a un tiempo de sputtering $t = 0$ y en la zona de equilibrio $t = \infty$. El modelo permite además la determinación de parámetros de interés experimental, cuyo estudio en función de diferentes condiciones experimentales y en un mayor número de óxidos está por realizar.

En el modelo se supone que la reducción de la superficie está causada únicamente por sputtering preferencial del oxígeno. Sin embargo, hay que tener en cuenta que otros procesos como reimplantación, segregación ó difusión (7,23) también pueden causar variaciones en la composición de la muestra e influir y alterar el curso exponencial del transitorio (23).

La tabla 4.1 muestra los valores de $\tau \dot{Z}$ determinados en este trabajo para Ta_2O_5 y Nb_2O_5 junto con valores publicados (11, 17) en algunas aleaciones metálicas para su comparación, pues no se conocen medidas equivalentes en óxidos.

Es interesante destacar las escasas diferencias observadas en los valores resumidos en la tabla 4.1, que hace presuponer que la zona dañada por el bombardeo con iones no es muy diferente para los distintos materiales en este rango de energías.

b) Estado estacionario (II).

El estado estacionario o zona de equilibrio (II) se alcanza al establecerse un equilibrio dinámico entre el material emitido y el suministrado por el substrato dentro de una capa cuya composición se ajusta, durante el transitorio ya descrito, a la condición de equilibrio.

En el apartado experimental se investigó la composición final de la superficie a la que se establece el equilibrio mencionado así como su dependencia con la energía incidente de los iones de Argón.

Puesto que la cuantificación en unidades de compo-

Tabla 4.1.- $\tau \dot{z}$ para distintos sistemas en función de la energía de sputtering E_p .

	Ta ₂ O ₅ - Nb ₂ O ₅	Cu(38,4 at%)Ni	Ag/Pd(16 at%)
	diese Arbeit	/17/	/11/
E_p [keV]	$\tau \dot{z}$ [nm]	$\tau \dot{z}$ [nm]	$\tau \dot{z}$ [nm]
0,5	1,6	0,75 - 0,88	1,6
1	1,5 - 2	2,3 - 2,6	1,7
2	2,5	1,9 - 2,3	2,0
3	2,5 - 3,5		
4	4,2		
5	3,5 - 4,2		3,4

sición de las intensidades de las señales AES y XPS solo se puede realizar mediante calibración con señales obtenidas en muestras homogéneas standard, la determinación de la composición presenta algunas dificultades. La presencia general de una capa superficial de contaminación que afecta a las medidas y la imposibilidad de eliminar esta capa mediante sputtering sin alterar la composición de la muestra ocasionan dificultades para determinar las intensidades correspondientes a una muestra homogénea de Ta_2O_5 ó Nb_2O_5 . Es por ello que Taglaner et al. (31) y Holloway et al. (33) en estudio análogos se limitan a dar relación de intensidades de las señales Auger.

Schoof et al. (46) utilizando la señal correspondiente al metal puro como standard, determina los valores de X_{Ta} y X_{Nb} que se resumen en la tabla 4.2 y que concuerdan bastante bien con los determinados en el cap. 3.2.2.

En este trabajo se usó un método de extrapolación (Cap. 3.2.1.2.) para determinar las señales correspondientes a una muestra de óxido homogénea.

Se observó, de acuerdo con otros autores (33, 46), que para energías E_p inferiores a 2KeV la concentración de átomos metálicos en la superficie aumenta para energías decrecientes. Para $E_p > 2KeV$ la composición se hace independiente de la energía de los iones incidentes ($X_{Ta,Nb} \sim 50\%$) de

Tabla 4.2.- Composición en la zona de equilibrio de Ta_2O_5 y Nb_2O_5 bombardeados con Ar^+ de diferentes energías E_p .

a) $Ar^+ \longrightarrow Ta_2O_5$

E_p [KeV]	diese Arbeit x_{Ta} [at%]	/41/ x_{Ta} [at%]
0,5	60	62
1	55	57
2	52	50
3	50	50
4		
5	50	$\pm 5 \%$

b) $Ar^+ \longrightarrow Nb_2O_5$

E_p [KeV]	diese Arbeit x_{Nb} [at%]	/41/ x_{Nb} [at%]
0,5	58	61
1	53	56
2	48	50
3		50
4	46	
5	45	

acuerdo con experimentos realizados con RBS por Lian et al.⁽¹⁰⁵⁾ en Ta_2O_5 con iones de mayor energía (20-80KeV). En estos experimentos se obtuvo una composición superficial $X_{Ta} \sim 48\%$ independiente de la masa de los iones incidentes (Ne^+ , Ar^+ , Kr^+ y Xe^+) y de su energía (20-80KeV). Los experimentos de Schoof⁽⁴¹⁾ en Ta_2O_5 y Nb_2O_5 mostraron así mismo la independencia respecto de la masa de los iones primarios (Ne^+ , Ar^+ , Xe^+) para energías entre 0,5 y 3 KeV. Efectos de la masa han sido unicamente observados para He^+ (31).

Esta dependencia se discutirá en 4.3 en base a las teorías de sputtering existentes.

c) Interfase Óxido/metal.

En 3.2.3. se observó la presencia de una capa enriquecida en oxígeno respecto a la zona de equilibrio justo en la interfase óxido/metal, con un mayor resalte en el caso Ta_2O_5/Ta que en Nb_2O_5/Nb , y afectando claramente las medidas de ambas interfases. Aunque la posibilidad de que sea un efecto real no es descartable, hay que reconocer que un proceso de reimplantación del componente más ligero ⁽⁹⁾ ocasionaría un efecto análogo.

Las anchuras observadas fueron $\Delta z \sim 3nm$ y $\Delta z \sim 5nm$ para Ta_2O_5/Ta y Nb_2O_5/Nb respectivamente, cuando la energía

de los iones de Argón incidente fue de 3KeV. En ambos casos se observó así mismo una ligera dependencia con la energía de los iones primarios ($\Delta z \propto E_p^{1/2}$). Esta dependencia se corresponde con la esperada por procesos del tipo "atomic-mixing" según Anderssen ⁽⁷⁵⁾ ($\Delta z \propto E_p^x$; $x < 1$). Recordemos que una dependencia análoga se observó en el cap. 3.2.1.2. para z^2 .

Tras la corrección del efecto λ la anchura de la interfase se redujo a $\Delta z \sim 1,6\text{nm}$ para Ta_2O_5 y $\Delta z \sim 3,4\text{ nm}$ para $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$. Puesto que no se observó ninguna influencia por efectos instrumentales (dependientes de la profundidad) (3, 4), quedan únicamente los efectos dependientes de la energía para su aclaración. Mientras que la anchura de la interfase $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ puede aclararse por efecto del "atomic mixing", la interfase $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ no admite tal análisis debido a la fuerte distorsión que ocasiona el máximo en la intensidad de la señal del oxígeno que ya se discutió en 3.2.3.3.

En el caso de la interfase $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$, Schoof ⁽⁴⁶⁾ ha publicado valores de Δz comparables a los aquí obtenidos, mientras que Mathien et al. ⁽²⁶⁾ e Ishitani et al. ⁽¹⁰⁷⁾ publican valores que, probablemente debido a efectos instrumentales, son mucho mayores. Medidas no comparables en óxidos térmicos han sido publicadas por Bepinck et al. ⁽³⁴⁾.

La interfase $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ está bastante menos estudiada, y así mientras que Varmasis et al. (108) determina en 5nm la anchura de la interfase sin especificar las condiciones, los valores publicados por Hahn et al. (25) obtenidos con Ar^+ (2KeV) oscilan entre 12 y 16 nm.

De los resultados discutidos cabe concluir que la resolución en profundidad del método de sputtering para la obtención de perfiles de concentración puede llegar a ser del orden de una decena de monocapas cuando se eliminan los factores instrumentales. No obstante, los resultados deben observarse críticamente pues junto a efectos conocidos y cuantificables (3, 10, 65, 75, 76, 109) pueden surgir otros que afecten seriamente a la forma y la anchura de la interfase.

4.2. REDUCCION DE OXIDOS (COMPARACION CON RESULTADOS DE OTROS AUTORES.

Aunque con AES se pudo observar claramente el proceso de empobrecimiento de oxígeno en la superficie de las muestras bombardeadas, en este capítulo nos limitaremos unicamente a los resultados obtenidos con XPS (cap. 3.5 y 3.6) sobre las reacciones superficiales inducidas por el bombardeo con iones de Argón y los subóxidos resultantes.

Tabla 4.3.- Subóxidos formados, composición media en la zona de equilibrio, pérdida de oxígeno respecto al óxido original, τ y δ para distintos óxidos.

Oxid	Suboxide	Mittelwertzus. [At. %]	O-Verlust [At. %]	τ [min]	δ [nm]
Al_2O_3	-	-	-	-	-
TiO_2	$\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{TiO}$	$X_{\text{Ti}} = 43$	10	8 ± 1	$1,8 \pm 0,6$
ZrO_2	$\text{ZrO} + \text{Zr}$	$X_{\text{Zr}} = 62$	24	10 ± 1	$1,3 \pm 0,5$
HfO_2	$\text{HfO} + \text{Hf}$	$X_{\text{Hf}} = 62$	24	10 ± 1	$2 \pm 0,6$
Nb_2O_5	$\text{NbO}_2 + \text{NbO}$	$X_{\text{Nb}} = 47$	18	5 ± 1	$2,2 \pm 0,7$
Ta_2O_5	$\text{TaO}_2 + \text{TaO} + \text{Ta}$	$X_{\text{Ta}} = 50$	21	$4,5 \pm 1$	$2,5 \pm 0,7$

En la tabla 4.3. se resumen los resultados correspondientes a los diferentes óxidos estudiados. En sucesivas columnas se dan, los subóxidos observados en la zona de equilibrio, la composición media de la capa superficial afectada por el bombardeo, la pérdida de oxígeno en at% en relación con el óxido original y una estimación de τ para el transitorio de la señal de oxígeno y del espesor de la capa superficial dañada por los iones incidentes δ . La comparación directa de los resultados es posible puesto que todos ellos se obtuvieron en las mismas condiciones experimentales.

La tabla 4.3. muestra que:

- todos los óxidos estudiados sufren un proceso de reducción por efecto del bombardeo con iones de Argón, excepto Al_2O_3 para el que dentro de la sensibilidad alcanzable (~5%) no pudo detectarse.

- el espesor de la capa superficial dañada por el bombardeo con iones de Ar^+ (3KeV) es aproximadamente igual para todos ellos, $\delta \approx 2 \pm 0,5$ nm, excepto para ZrO_2 que es ligeramente mas delgada.

- los óxidos de metales más ligeros (Al,Ti) pierden menos oxígeno que los más pesados (Zr,Nb,Hf,Ta).

Aunque la reducción de óxidos por bombardeo iónico ha sido investigada en los últimos años por numerosos grupos y con técnicas muy variadas (13,35-43,110) no se encuentran resultados cuantitativos análogos a los aquí obtenidos, sino meras consideraciones cualitativas que a menudo se contradicen⁽¹³⁾.

a) Al_2O_3 .

De acuerdo con nuestros resultados sobre la no reducción del Al_2O_3 están las investigaciones de Kim et al.⁽⁴⁰⁾ con Ar^+ (0,4 KeV). Los experimentos de Mathieu et al.⁽²⁶⁾ con AES muestran sin embargo una reducción que probablemente es debida a un proceso de desorción de oxígeno inducida por el haz de electrones⁽⁶⁴⁾. La posibilidad de que el efecto sea menor del 5% no se puede excluir pues requeriría medidas muy precisas y laboriosas, análogas a las realizadas por Hofmann et al.⁽¹¹¹⁾ en SiO_2 .

b) TiO_2 .

La reducción de TiO_2 por efecto del bombardeo con iones de Kriptón (30 KeV) fue observado en 1975 por Parker et al.⁽¹¹²⁾. Con ayuda del microscopio electrónico y medidas de conductividad se confirmó la formación de una capa de 11 ± 2 nm de espesor constituida esencialmente por Ti_2O_3 . Su

estabilidad frente a la continuación del bombardeo, se fundamentó en la existencia de un mínimo en la entalpia de disociación parcial para tal óxido^(110,112).

Nuestros resultados (cap. 3.6.1) muestran sin embargo que Ti_2O_3 es solamente el primer producto en el proceso de reducción. Si el bombardeo continúa se observa claramente la formación de TiO coexistiendo con Ti_2O_3 . Esta coexistencia está de acuerdo con el diagrama de fases del sistema $Ti - O$, para una concentración de oxígeno estimada del 57%⁽¹¹³⁾.

Holm y Storp⁽³⁹⁾ observaron también la reducción de una capa muy delgada de TiO_2 por bombardeo con iones de Argón. El espesor de la capa de óxido era menor que la profundidad de información de los fotoelectrones, por lo que no se alcanzó ningún estado estacionario.

Del trabajo de Sayers et al.⁽⁹⁷⁾ se deduce la formación de Ti_2O_3 y TiO cuando TiO_2 es bombardeado con iones de Argón, pero la finalidad del trabajo no está en el estudio de este efecto.

c) ZrO_2 .

La reducción de películas muy finas de ZrO_2 por sputtering con iones de Argón (5 KeV) fue observada por Holm et al.⁽³⁹⁾. Contrariamente, Naguib et al.⁽¹¹⁵⁾ publican la no

reducción de tal óxido cuando se bombardea con Kr^+ (35KeV). Con observaciones a través del microscopio electrónico determinaron únicamente una amorfización del óxido. Sin embargo, hay que constatar que el microscopio electrónico no es el método mas adecuado para determinar las posibles fases que se mezclan dentro de una capa superficial relativamente delgada en comparación con la resolución del método.

Los resultados descritos en 3.6.2 mostraban la formación de Zr y de un subóxido que fue identificado como ZrO en virtud del desplazamiento energético observado y en base a las fases conocidas en el sistema Zr - O ($Zr_8O, Zr_3O, Zr_2O, ZrO, ZrO_2$)⁽¹¹⁶⁾:

d) HfO_2 .

Sobre HfO_2 se conoce unicamente una cita de Kelli⁽¹⁵⁾ sobre su irreductibilidad en base a resultados no publicados. Sin embargo, nuestros experimentos mostraron un comportamiento análogo al observado por ZrO_2 .

e) Nb_2O_5 .

En el trabajo ya referenciado de Holm et al.⁽³⁹⁾ se da cuenta de la reductibilidad de este óxido al bombardear con iones de Argón.

Murti et al.⁽²⁷⁾ en base a medidas con el microscopio electrónico y de conductividad observaron el efecto de reducción causado por iones de Kriptón de 35 KeV. Determinaron la formación de una capa de 31 nm. de espesor compuesta de NbO. La formación de este óxido y su estabilidad frente a la continuación del bombardeo la explicaron con un argumento análogo al ya discutido en el caso de TiO_2 .

La validez de este argumento se puso ya en duda para el TiO_2 y debe rechazarse también en este caso en base a experimentos de Karulkar⁽³⁵⁾ que muestran la reducción de los tres óxidos estables del niobio (NbO , NbO_2 y Nb_2O_5) cuando se someten a bombardeo iónico.

Nuestros experimentos descritos en 3.5.2 mostraban la formación de NbO_2 y posteriormente de NbO , así como la coexistencia de ambos durante la zona de equilibrio. La composición media observada fue $X_o \approx 53\%$ que corresponde en el diagrama de fases (Nb-O) a una mezcla de NbO y NbO_2 como la observada⁽¹¹⁸⁾.

Los resultados de Karulkar⁽³⁵⁾ ya comentados, permiten resaltar el importante papel que juega el substrato. Mientras que NbO permanece irreductible cuando la muestra bombardeada es Nb_2O_5 , como material puro deja de serlo.

f) Ta_2O_5 .

Ta_2O_5 es uno de los óxidos mas investigado en relación a los efectos causados por su bombardeo con iones. Los resultados que se encuentran en la literatura son no obstante contradictorios.

Mientras Holm et al.⁽³⁹⁾, Holloway et al.⁽³³⁾ y otros (28,31,32,41,26), han publicado la reducción de este óxido por efecto del sputtering con iones, Kim et al.⁽⁴⁰⁾, Nelson⁽³⁰⁾ y Bispinck et al.⁽³⁴⁾ no observaron ningún efecto.

A pesar de la existencia de numerosos estudios no existen resultados comparables a los aquí dados. Nosotros observamos la formación de tres estados de oxidación diferentes i.e. TaO_2 , TaO y Ta correspondiendo a una composición media $x_{Ta} \approx 50at.\%$ Si bien según Chuang et al.⁽¹¹⁸⁾ ambos subóxidos TaO_2 y TaO son fases reconocidas, su grado de homogeneidad y sus datos termodinámicos permanecen desconocidos.

4.3. DESCRIPCION DEL PROCESO DE SPUTTERING EN OXIDOS.

Basándonos en los resultados discutidos en 4.1 y 4.2 podemos afirmar:

- Bajo la influencia del bombardeo con iones, muchos óxidos sufren un empobrecimiento en oxígeno de su superficie.

Mientras óxidos tales como Ta_2O_5 o ZrO_2 pierden mas del 20at% de oxígeno, otros como Al_2O_3 o SiO_2 pierden menos del 5%.

- La pérdida de oxígeno se limita a una capa superficial cuyo espesor se corresponde con la profundidad de implantación de los iones primarios.

- La composición media de esta capa superficial daña da por el bombardeo iónico una vez que se alcanza el estado estacionario, es independiente de la masa de los iones incidentes (excepto H^+ y He^+) y de la energía cinética de estos para $E_p > 2KeV$.

Estas afirmaciones corresponden al siguiente proceso:

- Cuando se bombardea un óxido con iones se observa una variación de la composición de su superficie (transitorio) hasta que se forma una capa superficial, cuya composición diverge de la del substrato, estableciendo un equilibrio dinámico entre ambas composiciones y la del material emitido (estado estacionario). Debido a procesos inherentes al propio proceso de sputtering se produce una homogeneización dentro de la capa dañada por los iones incidentes, que hace que la capa afectada en su composición se extienda hasta R_p , la profundidad de implantación de los iones.

Los procesos que causan estas variaciones de composi

ción en compuestos son todavía motivo de discusión. Aunque se han propuesto algunos modelos termodinámicos^(40,110) sobre todo en óxidos, hoy día se es de la opinión que la teoría lineal del sputtering^(9, 119, 120) es aplicable al sputtering de compuestos. Los parámetros fundamentales según esta teoría serían la masa de los componentes, su sección eficaz de colisión y la energía de enlace superficial⁽³⁸⁾.

Kim et al.⁽⁴⁰⁾ observaron una correlación empírica entre la entalpía libre de enlace y la reductibilidad de un óxido por bombardeo con iones. Tras el estudio en una serie de óxidos, determinaron que óxidos con una energía libre de enlace ($-\Delta G^\circ$) menor de 240 KJ/mol sufren reducción mientras que, aquellos con $-\Delta G^\circ > 472$ KJ/mol permanecían inalterados. Sin embargo, algunos de nuestros resultados (Ta_2O_5 , ZrO_2 y HfO_2) así como resultados de otros autores^(38,39) no cumplen esta ley empírica.

Naguib et al.⁽⁴³⁾ y Kelly⁽¹¹⁰⁾ intentaron así mismo aclarar los efectos observados en base a argumentos termodinámicos. Mediante la definición de un parámetro, en cierto modo arbitrario, denominado entalpía de disociación parcial (ΔH^a), el modelo predice la formación de aquel subóxido que represente un mínimo de ΔH^a . Como ya se discutió en 4.2 para Nb_2O_5 y TiO_2 , nuestros resultados están en disconformidad con esta regla, pues en general se observó la coexistencia de va-

rias fases, que en muchos casos se pudo aclarar en base al oxígeno disponible y el diagrama de fases correspondiente.

Ya apuntábamos anteriormente que los resultados obtenidos en este trabajo presentaban una buena correlación con la diferencia de masa entre el anión y el catión constituyentes del óxido. Esto hace pensar en que el intercambio de momento entre el ión incidente y ambos constituyentes sea el parámetro decisivo para la inducción de alteraciones en la composición de la muestra.

Según Kelly⁽¹⁵⁾ se pueden distinguir tres procesos de intercambio de energía entre los iones incidentes y los átomos constituyentes de la muestra:

- 1) Intercambio directo de energía entre los iones incidentes y los átomos de la superficie, que da lugar al proceso de sputtering.

- 2) Intercambio directo de energía entre los iones incidentes y los átomos de la superficie que produce un efecto de reimplantación en capas mas profundas de los átomos que se hallaban en la superficie.

- 3) Creación de una cascada de colisiones con intercambios indirectos de la energía cedida por los iones incidentes, dando lugar a sputtering de los átomos de la superficie.

En principio aunque los tres procesos junto con otros como sputtering térmico, segregación o difusión inducida pueden dar lugar a alteraciones en la composición de la muestra (9, 15), se debe tener en cuenta que los procesos 1) y 3) lo causarían mediante sputtering preferencial de alguno de los componentes mientras que en el proceso 2) se realizaría por implantación selectiva.

La teoría lineal de cascada de colisiones (proceso 3) predice que la composición del material emitido por sputtering es independiente de los parámetros del haz de iones incidentes (masa y energía) (9,119). Este hecho estaría de acuerdo con nuestra observación de que la composición de la muestra en la zona de equilibrio era independiente de la energía de los iones de Argón incidentes.

Para aclarar la dependencia observada entre la composición y la energía de los iones primarios para $E_p < 2\text{KeV}$ deben considerarse otros procesos que originen una mayor reducción para energías decrecientes. Como posible candidato aparece el intercambio directo de energía entre los iones incidentes y la superficie de la muestra, bien provocando el sputtering selectivo de éstos (proceso 1) (33) o una reimplantación también selectiva (proceso 2) (9,15). Ambos procesos causarían un empobrecimiento del elemento mas ligero en la superficie.

Resumiendo, iones de Argón incidiendo con una energía mayor que 2KeV, serían capaces de producir una cascada en el rango de implantación de los iones incidentes, produciéndose un proceso de homogeneidad dentro de esta capa a la vez que se ocasiona el sputtering preferencial del oxígeno. En este rango de energías por tanto se crea una capa superficial cuya composición diverge de la del volumen, y según la teoría lineal del sputtering^(9,119) es independiente de la masa (a partir del Ne^+) y de la energía $E_p > 2-3 \text{ KeV}$ de los iones incidentes, de acuerdo con los resultados observados.

Para energías incidentes $E_p < 2 \text{ KeV}$, el intercambio de impulso es directo produciéndose alguno de los procesos denotados por 1) ó 2), y ocasionando un empobrecimiento de oxígeno en la superficie mayor que en el caso de creación de cascadas. Aunque una estimación cuantitativa del efecto no es todavía posible pues la teoría está todavía por desarrollar, cabe pensar cualitativamente que a medida que disminuye la energía cinética de los iones incidentes, disminuye también la posibilidad de creación de cascadas y por consiguiente los procesos 1) y 2) adquieren mayor importancia^(9,15,119).

Dentro del régimen de sputtering por cascada donde la teoría se halla mas desarrollada, dos parámetros destacan de una forma clara a la hora de predecir el sputtering

preferencial y en qué grado de alguno de los elementos en un compuesto^(13,14,105,110). En caso de considerar la masa de los átomos constituyentes, cabe predecir el sputtering preferencial del elemento mas ligero^(13,105). Si se considera la energía de enlace superficial como determinante es el elemento de enlace mas débil el que sufre sputtering preferencial^(14,110). Mientras que estudios sistemáticos en aleaciones metálicas parecen indicar que este segundo factor es el más importante, nuestros resultados en óxidos parecen explicarse mejor con el argumento de la masa. Óxidos con cationes muy pesados (Ta, Hf, Nb, Zr) mostraban una reducción en la superficie mucho mayor que en los casos de cationes ligeros (Al, Ti).

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Mediante bombardeo con iones de Argon y métodos de análisis superficial como AES y XPS se obtuvieron perfiles de concentración de Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 y Al_2O_3 obtenidos anódicamente. En el caso de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ se obtuvieron resultados cuantitativos sobre la formación, composición y espesor de la capa superficial dañada por el bombardeo con iones, en función de la energía cinética de estos. Excepto en el caso de Al_2O_3 el resto de los óxidos sufren un proceso de reducción a causa del sputtering preferencial de los átomos de oxígeno. En los perfiles de concentración se detectaron tres zonas características. Un transitorio durante el cual la composición superficial de la muestra varía de una forma continua debido al sputtering preferencial del oxígeno, (zona I). Una zona de equilibrio que se alcanza al establecerse un equilibrio dinámico entre la composición del material emitido, de la capa superficial afectada y del sustrato, (zona II). La interfase óxido/metal, (zona III).

Los resultados más destacables fueron:

1) Para Ta_2O_5 y Nb_2O_5 , el espesor de la zona I o transitorio aumenta (1,5 nm a 4 nm) al aumentar la energía cinética de los iones de Argon (0,5 a 5 KeV). La concentración superficial de oxígeno en la zona II de equilibrio es menor para

energías de sputtering menores (0,5 KeV: Nb_2O_5 : $X_{\text{O}} = 23$ at.%; Ta_2O_5 : $X_{\text{O}} = 20$ at.%) permaneciendo constante para energías por encima de 2 KeV hasta 5 KeV (Nb_2O_5 : $X_{\text{O}} = 53$ at.%; Ta_2O_5 : $X_{\text{O}} = 50$ at.%).

2) La modificación del modelo de Ho et al.⁽¹⁷⁾ para el sputtering selectivo en aleaciones metálicas permitió la descripción del transitorio observado en Nb_2O_5 y Ta_2O_5 así como la determinación de las concentraciones superficiales en la zona de equilibrio (zona II).

3) La deconvolución de los espectros XPS en función del tiempo de sputtering permitió la determinación de los subóxidos que se forman en la superficie de la muestra por efecto del sputtering preferencial del oxígeno. Las diferencias observadas en el comportamiento de los distintos óxidos investigados parecen indicar que la masa del catión es determinante.

4) Investigaciones de la capa superficial dañada por los iones incidentes (Ar^+ , 3 KeV) tras alcanzar la zona de equilibrio (zona II) por el método de la variación del ángulo de emisión de los fotoelectrones (Apéndice 3) dieron como conclusión que en el caso de Ta_2O_5 , la distribución de los subóxidos detectados (TaO_2 , TaO , Ta) era de forma homogénea dentro de una capa de aproximadamente 2nm de espesor. Espesor que se corresponde bastante bien con el valor esperado de la profundidad de implantación de iones Ar^+ de 3 KeV en Ta_2O_5 ⁽³³⁾.

5) La anchura observada de las interfases $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Nb}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Ta}$ fue de 5 nm y 3nm respectivamente independiente de la profundidad en que se hallaba la interfase en el rango 10 nm- 200 nm para iones de Argon de 3 KeV. En función de la energía cinética de los iones de Argon incidentes se observó en ambos casos un aumento de la anchura proporcional a la raíz cuadrada de la energía de sputtering.

APENDICE 1

CUANTIFICACION DE SEÑALES AES y XPS

La intensidad I de una señal correspondiente a un determinado elemento distribuido según la función $c(z)$ viene dada ^(67,10,71) por:

$$I = K \int_0^{\infty} c(z) \exp(-z/a) dz \quad (A.1)$$

con

$$K = I_p \sigma \rho (1+r)T \quad \text{en AES}$$

$$K = I_p \sigma L \gamma T A \quad \text{en XPS}$$

donde I_p es la corriente de excitación (electrones o rayos X), σ , la probabilidad de ionización del nivel atómico correspondiente, ρ la probabilidad de la Transición Auger, r el coeficiente de reflexión de electrones primarios, T la transmisión del analizador, $L \gamma$ el factor de asimetría para la creación de fotoelectrones en un determinado nivel, A la superficie analizada y λ la distancia libre media de los fotoelectrones o electrones Auger en la muestra.

La trayectoria libre media de electrones en la muestra se define según una relación de tipo Lambert ⁽⁶¹⁾:

$$W(z) = \exp(-z/a) \quad (A.2)$$

donde $w(z)$ es la probabilidad de que un electrón procedente de una profundidad z alcance la superficie sin pérdida de energía. Existen relaciones empíricas para su estimación que incluyen la dependencia con la energía y con el material:

$$\lambda = \frac{2740}{E^2} + 0,72 (aE)^{1/2} \quad (A.3)$$

para compuestos inorgánicos y

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,48 (aE)^{1/2} \quad (A.4)$$

para elementos.

De A.3 y A.4 se obtiene λ en monocapas si a , el espesor de una monocapa, se da en nm. y E , la energía cinética de los electrones en ev.

La ec.A.2 muestra que aunque el 86% de la señal detectada procede de una profundidad del orden de 2λ existen también contribuciones por parte de átomos situados en profundidades 3λ (95%) e incluso 4λ (98%).

En compuestos homogéneos dentro de la profundidad de información (4λ) se puede utilizar el método de los factores de sensibilidad para determinar concentraciones. El método consiste en comparar las señales obtenidas en la muestra incógnita con los correspondientes a muestras standard de composición conocida, obtenidas bajo las mismas condiciou

nes experimentales (K iguales) (66,71).

En el caso de existir gradientes de concentración dentro de la profundidad de información del método se deben tener estos en consideración ($c(z)$). Un caso corriente y muy sencillo consiste en suponer una fracción molar X_A constante hasta una profundidad $z_1 < 4\lambda$ y $X_A=0$ para $z \geq z_1$. En este caso resulta para la señal I_A , según la ec. A.1 (10,71):

$$I_A = I_A^0 X_A (1 - \exp(-z_1/\lambda_A)) \quad (A.5)$$

donde $I_A^0 = K\lambda_A$ es la intensidad correspondiente a una muestra homogénea de A.

Para la intensidad correspondiente al elemento B ($X_B = 1-X_A$) resulta (10,71):

$$I_B = I_B^0 X_B (1 - \exp(-z_1/\lambda_B) + \exp(-z_1/\lambda_B)) \quad (A.6)$$

Conviene destacar el papel determinante que juega el cociente z_1/λ en los anteriores casos.

En el caso de suponer una fracción molar X_1^A constante para $z < z_1$ y X_2^A también constante para $z \geq z_1$ se obtiene para la relación de intensidades:

$$\frac{I_A}{I_B} = \left[\frac{I_A}{I_B} \right]_{x_2^A}^0 \cdot \frac{x_2^B}{x_2^A} \cdot \frac{x_1^A (1 - \exp(-z_1/\lambda_A)) + x_2^A \exp(-z_2/\lambda_A)}{x_1^B (1 - \exp(-z_1/\lambda_B)) + x_2^B \exp(-z_2/\lambda_B)} \quad (A.7)$$

donde $\left[I_A/I_B \right]_{x_2^A}^0$ representa la relación de intensidades para una muestra homogénea formada por x_2^A y x_2^B ($x_2^A + x_2^B = 1$).

Esta situación puede surgir durante el bombardeo de una muestra homogénea A/B. Por efecto del sputtering preferencial de uno de los constituyentes se forma una capa superficial cuya composición diverge de la original. En el caso $z_1 \gg \lambda$ resulta:

$$\frac{x_1^A}{(1-x_1^A)} \cdot \frac{I_A}{I_B} = \frac{x_2^A}{(1-x_2^A)} \cdot \frac{I_A}{I_B}^0 \quad (A.8)$$

como si fuera una muestra homogénea.

La determinación de $\left[I_A/I_B \right]_{x_2^A}^0$ puede presentar algunas dificultades debido a la existencia de contaminantes y a las alteraciones que se ocasionan si se intenta limpiar la muestra por bombardeo iónico.

APENDICE 2FUNCION RESOLUCION Y DECONVOLUCION DE PERFILES DE
CONCENTRACION.

La distorsión que se observa en un perfil de concentración, originada por el proceso de sputtering con iones se describe matemáticamente con ayuda de una función resolución. La función resolución determina la distorsión que se observaría al obtener el perfil de concentración correspondiente a una monócapa. Para un perfil genérico resulta entonces:

$$I(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x) A(x-z) dx \quad (A.9)$$

donde $C(x)$ representa el perfil real, $A(x-z)$ es la función resolución, e $I(z)$ es el perfil observado.

Si se conoce la función resolución, es posible, en principio, la determinación de $C(x)$ mediante la deconvolución del perfil observado $I(z)$. (56,99)

Experimentalmente este tipo de distorsiones se pueden observar en interfases del tipo óxido/metal. En muchos casos la función resolución adquiere al menos aproximadamente la forma de una gaussiana. En estos casos y para perfiles del tipo función escalon($C(x)$) es suficiente definir un parámetro ΔZ ⁽⁷²⁾: como el espesor de la capa que es necesario decapar para que la intensidad $I(Z)$ varíe entre el 84% y el 16% de su valor máximo.

Otro posible parámetro es la resolución en profundidad relativa $\Delta Z/Z$, donde Z determina la profundidad a que se encuentra la interfase (50% del máximo de intensidad). En el caso de que la velocidad de sputtering es constante $\Delta Z/Z = \Delta t/t$ donde t es el tiempo de sputtering⁽⁷²⁾.

La resolución que se mide, ΔZ , se compone en general de varias contribuciones. Una discusión detallada de ellas se puede encontrar en la literatura^(3,4). Alguno de los factores mas importantes se han resumido en la tabla A.1 junto con sus dependencias. Caso de que las diferentes contribuciones sean independientes entre sí se cumple:

$$\Delta Z^2 = \sum_i \Delta Z_i^2 \quad (A.10)$$

En el caso de ΔZ_λ , contribución debida a la profundidad de información del método de análisis correspondiente (XPS, AES) la corrección se puede realizar fácilmente^(4,8,100) con ayuda de la ecuación siguiente:

$$C(Z) = I(Z) - \lambda \frac{dI(Z)}{dZ} \quad (A.11)$$

$I(Z)$ es el perfil observado experimentalmente, λ la trayectoria libre media de los electrones y $C(Z)$ el perfil corregido con respecto a ΔZ_λ .

En el resto de los casos, la corrección no resulta tan sencilla, y es necesario la aplicación de métodos matemáticos mas complejos. La aplicación de métodos como el de sucesivas aproximaciones de Van Cittert o el de la transformada de Fourier se ha discutido recientemente en la literatura (56,99) .

Tabla A.1: CONTRIBUCIONES MAS IMPORTANTES A ΔZ .

a) Dependiente de la profundidad $\Delta Z = f(Z)$

- factores instrumentales
- rugosidad de la superficie

b) Dependientes de la energía de los iones primarios

$$\Delta Z = f(E_p)$$

- "atomic-mixing" | factores inherentes al
- reimplantación | sputtering.

c) Constantes $\Delta Z = \text{cte}$

- anchura original ΔZ_o
- profundidad de información del método ΔZ_λ
- SLS ($z_o > 50\text{\AA}$) ΔZ_s

APENDICE 3DETERMINACION DE C(Z) POR EL METODO DE LA VARIACION DEL ANGULO DE EMISION DE LOS ELECTRONES.

El método se fundamenta en ec.A.1, considerando la intensidad de la señal observada I como función de λ :

$$I(1/\lambda^{ef}) = K \int_0^{\infty} C(Z) \exp(-Z/\lambda^{ef}) dZ \quad (A.12)$$

λ^{ef} es la trayectoria libre media efectiva de los electrones en la muestra.

La ec.A.12 puede considerarse como una transformación de Laplace⁽⁵⁶⁾:

$$I(1/\lambda^{ef}) = \mathcal{L}(C(Z)) \quad (A.13)$$

con lo que el problema de la determinación de $C(Z)$ se reduce a la transformación inversa

$$C(Z) = \mathcal{L}^{-1}(I(1/\lambda^{ef}))$$

λ^{ef} depende de la geometría del sistema experimental y cumple:

$$\lambda^{ef} = \lambda \cos \psi$$

donde ψ es el ángulo de emisión de los electrones, el ángulo que forman la dirección de emisión y la normal a la superficie de la muestra^(10,60) y λ incluye las dependencias inherentes al material y la energía cinética⁽⁶⁰⁾.

Una posible variación de λ^{ef} es a través de λ , aunque esta posibilidad se reduce a casos muy particulares, a elementos con líneas tanto a baja como alta energía⁽¹⁰⁾.

Otra posibilidad de uso mas general es la variación del factor geométrico $\cos\psi$. A continuación nos limitaremos a discutir esta posibilidad en el caso de utilizar un CMA como el descrito en el cap.2.2.

Un esquema de la geometría correspondiente al dispositivo experimental descrito en el cap.2.2 se ha representado en la fig.A.1. De la figura es fácil de obtener la siguiente relación⁽⁴⁾:

$$\cos\psi = \sin\alpha \sin\psi_A \cos\theta + \cos\alpha \cos\psi_A \quad (A.16)$$

que se establece entre el ángulo de la muestra (α), el ángulo del analizador (ψ_A), el ángulo de emisión de los electrones (ψ) y el acimut θ . En el caso de un CMA, $\psi_A = 42,3^\circ$.

La ec.A.16 nos indica dos posibilidades para la variación de $\cos\psi$ y por consiguiente de λ^{ef} . α puede variarse entre 0° y 90° ó el acímüt θ entre 0° y 180° .

La resolución de los electrones colectados en función de θ es posible mediante el dispositivo que se describió en el apartado experimental, consistente en un tambor con una rendija que puede girarse y de esta manera determinar θ .

La variación de α entre 0° y 90° incluye un ángulo crítico α_K a partir del cual ($\alpha \geq \alpha_K$) se dejan de coleccionar electrones correspondientes a algunos valores de ψ , como es fácilmente deducible de la ec.A.16. El valor medio de $\overline{\cos\psi}$ en función de α resulta:

$$\cos\psi \begin{cases} \cos\psi_A \cos\alpha & 0 \leq \alpha \leq \alpha_K \\ \cos\psi_A \cos\alpha + \sin\psi_A \sin\alpha \cdot 1/2 \left[1 - \frac{\cos\psi_A \cos\alpha}{\sin\psi_A \sin\alpha} \right]; & \alpha_K \leq \alpha \leq 90^\circ \end{cases} \quad (A.17)$$

Esta función se ha representado gráficamente en la fig.A.2 y el valor $\alpha = \alpha_K$ es fácilmente reconocible.

La variación de α entre 90° y 0° , es decir entre posición normal y paralela al eje del analizador permite una variación de $\overline{\cos\psi}$ y por consiguiente de λ^{ef}/λ entre 0,35 y 0,74.

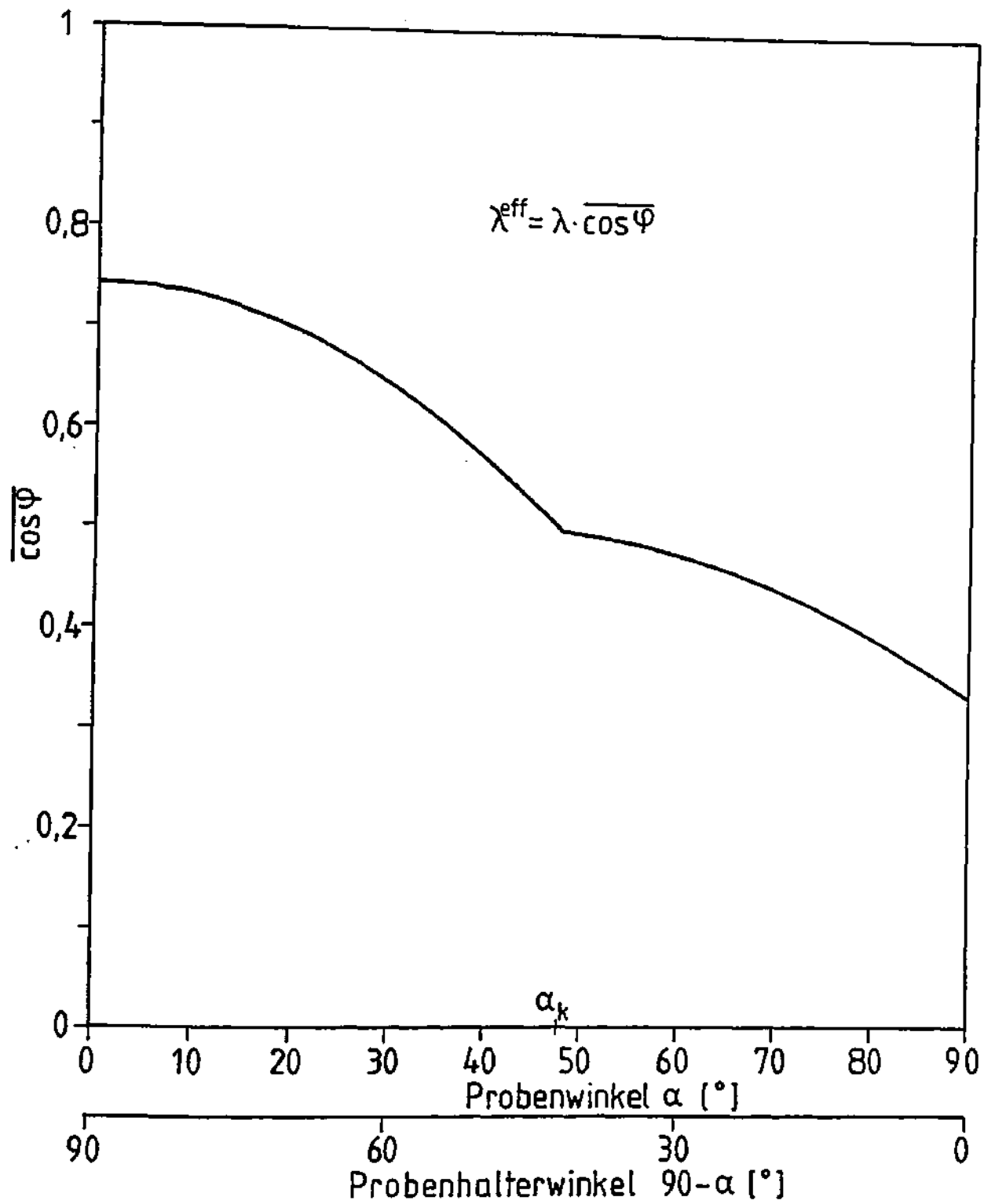


Fig. A.2.- $\cos \varphi$ en función del ángulo del portamuestras $90 - \alpha$

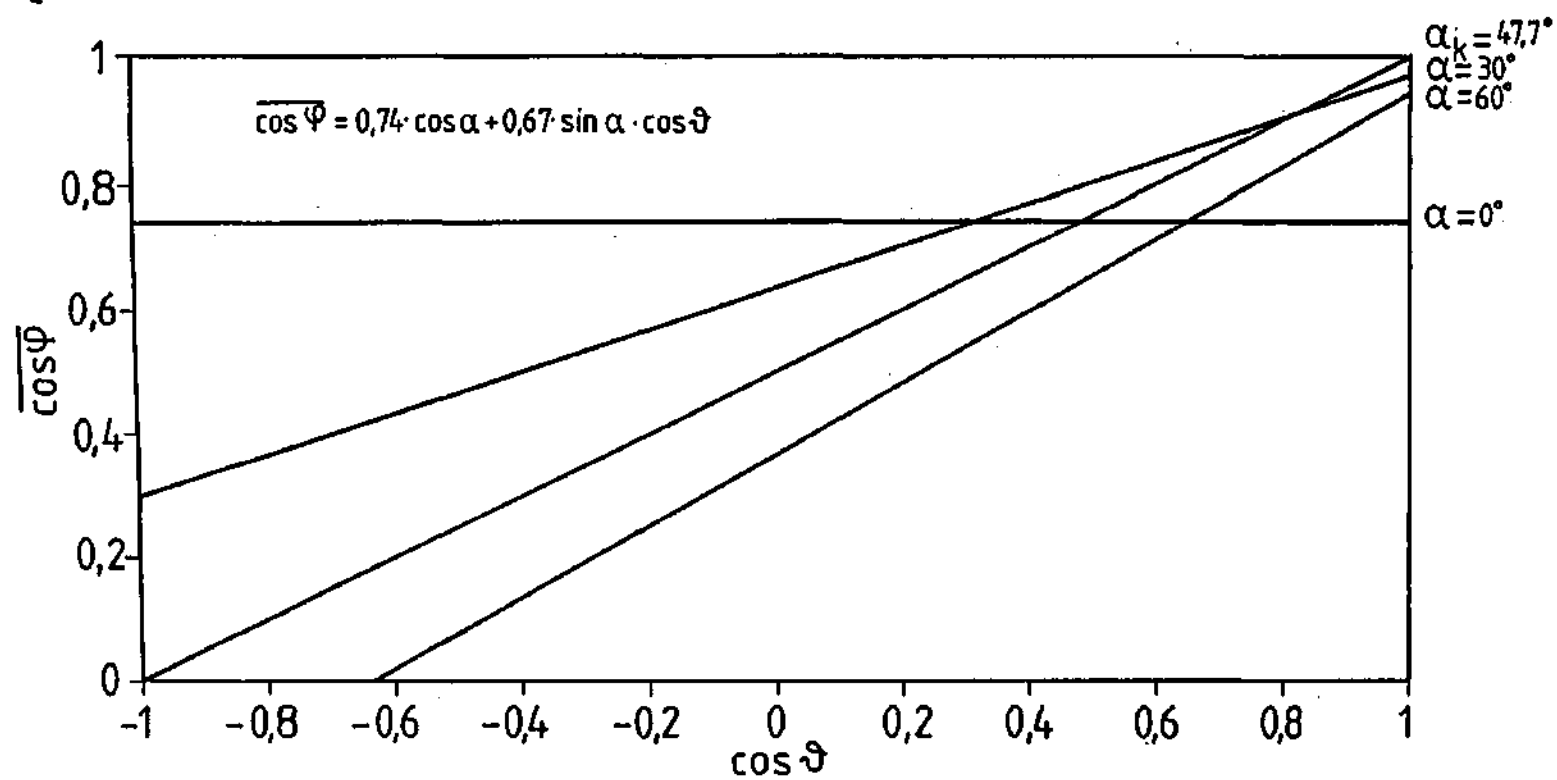


Fig. A.3.- $\overline{\cos \varphi}$ en función del coseno del azimut para diferentes α .

La variación de $\cos\psi$ mediante el incremento de θ de 0° a 180° depende de α , tal y como muestra la fig.A.3. La máxima variación de $\cos\psi(\lambda^{ef})$ utilizando θ al máximo ($0^\circ-180^\circ$) se obtiene para un $\alpha=\alpha_K$. En el caso de los porta muestras usuales con $\alpha=60^\circ$ ó $\alpha=30^\circ$ se obtiene $0\leq\cos\psi\leq 0,95$ ($130^\circ\geq\theta\geq 0^\circ$) y $0,3\leq\cos\psi\leq 0,97$ ($180^\circ\geq\theta\geq 0^\circ$).

El método experimental consiste en determinar $I(\theta)$ y con ayuda de la ec.A.16 $I(1/\lambda^{ef})$. Mediante la transformación inversa de Laplace $\mathcal{L}^{-1}(I(1/\lambda^{ef}))$ se puede determinar $C(Z)$ si se tiene en cuenta la posible dependencia $K(\theta)$ (XPS).

Toda la discusión anterior se hizo suponiendo una emisión homogénea en todas las direcciones. En XPS esto no se cumple y se define un factor L_γ en la ec.A.1 mediante^(71,101)

$$L_\gamma = (1 - 1/4\beta(3\cos^2\gamma - 1)) \quad (A.21)$$

donde β es un factor de simetría dependiente del tipo de nivel excitado y γ es el ángulo formado por el haz de rayos X de excitación y la dirección de emisión de los fotoelectrones.

Esta dependencia angular doble de la intensidad XPS observada hace bastante difícil su interpretación cuantitativa. Es por ello que a menudo resulta práctico la comparación de intensidades correspondientes a líneas XPS del mismo tipo y por consiguiente igual factor L_γ .

APENDICE 4. Trayectorias libres medias efectivas para diferentes líneas de elementos en forma de óxidos para AES y XPS. $\lambda^{ef} = \lambda \cos \varphi$.
 λ = calculado según Seah y Dench /60/ (ec. A.3). $\cos \varphi$ = obtenido de la Fig. A.2 para $\alpha = 30^\circ$.

Oxid	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
a (nm)	0,22	0,22	0,23	0,23	0,27	0,26

<u>AES:</u>	Element	C	O	Al	Ti	Zr	Hf	Nb	Ta
	E _K [eV]	273	510	88	420	147	185	168	173
	λ [nm]	1,4	1,9	0,8	1,7	1	1,15	1,1	1,1
	λ^{eff} [nm]	0,9	1,2	0,5	1,1	0,7	0,7	0,7	0,7

<u>XPS:</u>	Element	C(1s)	O(1s)	Al(2p)	Ti(2p _{3/2})	Zr(3d _{5/2})	Hf(4f _{7/2})	Nb(3d _{5/2})	Ta(4f _{7/2})
	E _K [eV]	970	723	1179	795	1071	1235	1046	1227
	λ [nm]	2,6	2,3	2,9	2,4	2,7	2,9	2,7	2,9
	λ^{eff} [nm]	1,7	1,6	1,8	1,5	1,8	1,9	1,8	1,9

$$h\nu \text{ (Mg K}\alpha_{1,2}) = 1253,6 \text{ eV}; E_K = h\nu - E_b$$

APENDICE 5

SOLUCION A LA ECUACION DIFERENCIAL QUE DESCRIBE EL TRANSITORIO(I) (Cap. 3.2.1).

Se busca solución a una ecuación diferencial del tipo:

$$\frac{dm}{dt} = Am^2 + Bm + D \quad (A.22)$$

con las condiciones iniciales $m(t=0)=C$. Dependiendo del parámetro $\Delta = 4AD - B^2$ se obtienen las siguientes soluciones:

$$m(t) = \frac{\sqrt{\Delta}}{2A} \operatorname{tg} \frac{\sqrt{\Delta}}{2} (t-t_0) - B/2A ; \quad \Delta > 0 \quad (A.24a)$$

$$m(t) = -\frac{1}{A(t-t_0)} - B/2A ; \quad \Delta = 0 \quad (A.24b)$$

$$\begin{aligned} m(t) &= \frac{\sqrt{-\Delta}}{2A} \operatorname{th} \frac{\sqrt{-\Delta}}{2} (t-t_0) - B/2A = \\ &= \frac{\sqrt{-\Delta}}{2A} \frac{(1+\exp(\sqrt{-\Delta}(t-t_0)))}{(1-\exp(\sqrt{-\Delta}(t-t_0)))} - B/2A ; \quad \Delta < 0 \end{aligned} \quad (A.24c)$$

donde t_0 es una constante de integración a determinar por la condición inicial.

La condición extra de que la solución sea estacionaria para $t=\infty$ (zona de equilibrio) limita las soluciones

a las ec. (A.24.b) y (A.24.c) para $\Delta \leq 0$.

Si reescribimos A.24c resulta:

$$m(t) = \frac{\sqrt{-\Delta}}{2A} \frac{|1+K \exp(\sqrt{-\Delta}t)|}{|1-K \exp(\sqrt{-\Delta}t)|} - B/2A \quad (A.25)$$

y con la condición inicial $m(t=0)=c$

$$K = \frac{2Ac+B-\sqrt{-\Delta}}{2Ac+B+\sqrt{-\Delta}} \quad (A.26)$$

El valor correspondiente a la zona de equilibrio m_∞ se obtiene de A.25 para $t \rightarrow \infty$ o bien mediante la condición de equilibrio $dm/dt=0$. En ambos casos resulta:

$$m_\infty = \frac{-B-\sqrt{-\Delta}}{2A} \quad (A.27)$$

De A.25 y A.27 se obtiene:

$$m(t) = (c-m_\infty) \frac{1-K}{\exp(-\sqrt{-\Delta}t)-K} \exp(-\sqrt{-\Delta}t) + m_\infty \quad (A.28)$$

que para $K \gg 1$ se reduce a

$$m(t) = (c - m_{\infty}) \exp(-\sqrt{-\Delta}t) + m_{\infty} \quad (\text{A.29})$$

una

En el caso de un compuesto A/B se obtiene ecuación análoga para el otro elemento. Suponiendo que la intensidad de la señal XPS ó AES es proporcional a la concentración (10,66,67,71) se puede escribir para la relación de intensidades $R(t) = \frac{I_A}{I_B}$

$$\exp(-t/\tau) = R_0 \frac{R_t - R_{\infty}}{(R_0 - R_{\infty})(R_t C + R_0(1-C))} \quad (\text{A.30})$$

con $1/\tau = \sqrt{-\Delta}$.

REFERENCIAS

- / 1/ G.K. Wehner in: Methods of Surface Analysis
Ed. A.W. Czaderna; Elsevier, Amsterdam (1975)
- / 2/ S. Hofmann, Talanta 26 (1979) 665
- / 3/ S. Hofmann, Surface & Interface Analysis 2
(1980) 148
- / 4/ S. Hofmann, Analysis 5 (1981) 181
- / 5/ P.H. Holloway und R.S. Bhattacharya, Surface
& Interface Analysis 3 (1981) 118
- / 6/ G. Carter und I.S. Colligon, Ion Bombardement
of Solids; Elsevier, New York (1968)
- / 7/ R. Behrisch, ed., Sputtering by particle Bom-
bardement; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York (1981)
- / 8/ S. Hofmann, Le Vide - Les Couches Minces, No.
spécial 259 (März 1979) 259
- / 9/ P. Sigmund in /7/
- /10/ S. Hofmann, Mikrochimica Acta Suppl. 8 (1979)
115
- /11/ H. J. Mathieu (unveröffentlicht)
- /12/ B. Navinsek, Progress in Surf.Sci. 7 (1976) 49
- /13/ J.W. Coburn, Thin Solid Films 64 (1979) 371
- /14/ G. Betz, Surf.Sci. 92 (1980) 283
- /15/ R. Kelly, Nucl. Instr. & Methods 149 (1978) 553
- /16/ L. Young, Anodic Oxid Films, Academic Press.
London (1961)
- /17/ P.S. Ho, J.E. Lewis, H.S. Wildmann und J.K.
Howard; Surf.Sci. 57 (1976) 393
- /18/ H.T. Mathieu und D. Landolt; Proc. IVth Int.
Conf. on Solid Surf. and 3rd European Conf. on
Surface Science, Cannes (1980) 1319
- /19/ N. Saeki und R. Shimizu, Surf.Sci. 71 (1978) 479
- /20/ R. Kelly, Proc. of Symposium on Sputtering, Vienna
(1980) 390
- /21/ K.E. Singer, Thin Solid Films 57 (1979) 115
- /22/ P.K. Haff und Z.E. Switkowski, Appl. Phys. Lett.
29 (1976) 549
- /23/ P.S. Ho, Surf.Sci. 72 (1978) 253
- /24/ R. Kelly, Surf.Sci. 100 (1980) 85
- /25/ H. Hahn und H.T. Halama, J. Appl. Phys. 47 (1976)
4629

- /26/ H.J. Mathieu und D. Landolt, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. Solid Surf. (Vienna 1977) 2023
- /27/ K. Murti und R. Kelly, Thin Solid Films 33 (1976) 149
- /28/ H. von Seefeld, R. Behrisch, B.M.V. Scherzer, Ph. Staib und H. Schmidt, Int. Conf. on Atomic Collisions in Solids, Moscow (Sep. 1977)
- /29/ E. Taglauer, W. Heiland und R.J. McDonald, Surf. Sci. 90 (1979) 661
- /30/ G.G. Nelson, J. Vac. Sci. & Technol. 15, (1978) 702
- /31/ E. Taglauer und W. Heiland, Appl. Phys. Lett. 33 (1978) 950
- /32/ D.K. Murti, R. Kelly, Z.L. Lian und J.M. Poate, Surf. Sci. 81 (1979) 571
- /33/ P.H. Holloway und G.C. Nelson, J. Vac. Sci. & Technol. 16 (1979) 793
- /34/ H. Bispinck, O. Ganschow, L. Wiedmann und A. Bennighoven, Appl. Phys. 18 (1979) 113
- /35/ P.C. Karulkar, J. Vac. Sci. & Technol. 18 (1981) 169
- /36/ N.S. McIntyre und D.G. Zetaruk, J. Vac. Sci. & Technol. 14 (1977) 181
- /37/ L.I. Yin, S. Chose und I. Adler, Applied Spectros. 26 (1972) 355
- /38/ T.J. Chuang, C.R. Brundle und K. Wandelt, Thin Solid Films 53 (1978) 19
- /39/ R. Holm und S. Storp, Appl. Phys. 12 (1977) 101
- /40/ K.S. Kim, W.E. Baittinger, J.W. Amy und N. Wignograd, J. Electron. Spectrosc. & Rel. Phenom. 5 (1974) 351
- /41/ H. Schoof, Doktorarbeit (Clausthal, 1981)
- /42/ R. Kelly und N.Q. Lam, Radiat. Eff. 19 (1973) 39
- /43/ H.M. Naguib und R. Kelly, Radiat. Eff. 25 (1975) 1
- /44/ S.S. Johannessen, W. E. Spicer und Y.E. Strausser, J. Appl. Phys. 47 (1976) 3028
- /45/ C.R. Helms, N.M. Johnson, S.A. Schwarz und W. E. Spicer, J. Appl. Phys. 50 (1979) 7007
- /46/ H. Schoof und H. Oechsner, Proc. IVth Int. Conf. on Solid Surf. and 3rd European Conf. on Surf. Scienc. vol. II (Cannes 1980), 1291
- /47/ J.M. Martinez Duart, C. Palacio und J.M. Sanz, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977) 2335

- /48/ R.E. Pawel, Rev. Sci. Instr. 35 (1964) 1066
- /49/ L. Young, Trans. Farad. Soc. 52 (1956) 502
- /50/ L. Young, Can. J. Chem. 38 (1960) 1141
- /51/ J.J. Polling und A. Charlesby, Proc. Phys. Soc. B 67 (1954) 201
- /52/ R.D. Misch, Acta Met. 5 (1957) 179
- /53/ M.G. Fontaine und R.W. Staehle (Ed.) in: Advances in Corrosion Science & Techn. vol. 1
- /54/ L. Arsov, M. Froelicher, M. Frommelt und A. Hugot-LeGoff J de Chimie Physique 72 (1975) 275
- /55/ M. Grundner und T. Halbritter, J. Appl. Phys. 51 (1980) 397
- /56/ S. Hofmann und J.M. Sanz (unveröffentlicht)
- /57/ W.K. Schubert und E.L. Wolf, Phys.Rev. B 20 (1979) 1855
- /58/ K.S. Kim und N. Winograd, Surf. Sc. 43(1974)625
- /59/ Magee, Private Mitteilung
- /60/ M.P. Seah und W.A. Dench, Surf. & Interf. Anal. 1 (1979) 2
- /61/ D. Briggs in: Handbook of X-ray and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy; Ed. D. Briggs, Heyden, London (1978)
- /62/ R. Holm, Vakuum Technik 23 (1974) 208
- /63/ T.T. Lin und D. Lichtman J. Mat. Science 14 (1979) 455; J. Vac. Sci. Technol. 15 (1978)1689
- /64/ C.G. Pantano und T.E. Madey, Appl. of Surf. Sci. 7 (1981) 115
- /65/ H.W. Etzkorn und I. Kirschner, Nucl. Instr. Meth. 168 (1980) 195
- /66/ P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber und N. C. McDonald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Electronics Ind., Minnesota (1975)
- /67/ P.W. Palmberg, Anal. Chem. 45 (1973) 549
- /68/ J.W. Coburn, E. Taglauer und E. Kay, Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2 (1974) 501
- /69/ H. Oechsner, H. Schoof und E. Stumpe, Surf. Sci. 76 (1978) 343
- /70/ J.P.S. Pringle, J. Electrochem. Soc. 121 (1974)45
- /71/ M.P. Seah, Analysis 9 (1981) 171
- /72/ S. Hofmann, Appl. Phys. 13 (1977) 205
- /73/ Y.L. Chion, Thin Solid Films 8 (1971) R37

- /74/ K. Röhl, W. Losch und C. Achete, J. Appl. Phys. 50 (1979) 4422
- /75/ H.H. Andersen, Appl. Phys. 18 (1979) 131
- /76/ U. Littmark und W.O. Hofer, Nucl. Instr. Meth. 168 (1980) 329
- /77/ T. Ishitani und R. Shimizu, Appl. Phys. 6 (1975) 241
- /78/ T.W. Haas, J.T. Grant und G.J. Dooley III, J. Appl. Phys. 43 (1972) 1853
- /79/ H.H. Madden, J. Vac. Sci. & Technol. 18 (1981) 677
- /80/ H.D. Hagstrum, J.E. Rowe und J.C. Tracy in Experimental Methods in Catalytic Research, vol. III, Ed. R.B. Anderson und P.T. Dawson, Acad. Press, New York (1976)
- /81/ J.H. Thomas III und S. Hofmann (unveröffentl.)
- /82/ K.H. Rieder, Appl. of. Surf. Sci. 4(1980) 183
- /83/ H.R. Apholte und K. Ulmer, Phys. Lett. 22 (1966) 552
- /84/ H. Froitzheim in: Topics in Current Physics vol. 4, ed. H. Ibach, Springer-Verlag Berlin (1977)
- /85/ J. Malherbe, J.M. Sanz und S. Hofmann (unveröffentlicht)
- /86/ W.M. Riggs und M.J. Parker in /1/
- /87/ D. Simon, C. Perrin und J. Bardolle, J. Microsc. Spectrosc. Electron. 1 (1976) 175
- /88/ R. Fontaine, R. Caillat, L. Fève und M. Guillet, J. Electr. Spectr. & Rel. Phen. 10(1977)349
- /89/ M.K. Bahl, J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 485
- /90/ M. Grundner, Doktorarbeit (Karlsruhe 1977)
- /91/ W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder und G.E. Murlenberg, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics Ind. Minnesota (1979)
- /92/ G.E. McGuire, G.K. Schweitzer und T. A. Carlson Inorg. Chem. 12 (1973) 2450
- /93/ R. Holm und S. Storp, Appl. Phys. 9(1976) 217
- /94/ N. Beatham und A.F. Orchard, J. Electr. Spectr. & Rel. Phen. 9 (1976) 129
- /95/ A.F. Carley und R.W. Toyner, J. Electr. Spectr. & Rel. Phen. 16 (1979) 1

- / 96/ L. Ramquist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlmany und C. Nordling, J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 1835
- / 97/ C.N. Sayers und N.R. Armstrong, Surf.Sci. 77 (1978) 301
- / 98/ L. Porte, M. Demosthenous, G. Hollinger, Y. Jugnet, P. Pertosa und Tran Minh Duc, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. and 3rd Intern. Conf. on Solid Surf. (Vienna 1977) 923
- / 99/ S. Hofmann und J.M. Sanz, Proc. 8th Vac. Congr. vol.I(Thin Films) (Cannes 1980) 90
- /100/ H. Iwasaki und S. Nakamura, Surf. Sci. 57 (1976) 779
- /101 R.F. Reilman, A. Msezane und S.T. Manson, J. Electr. Spectr. & Rel. Phen. 8 (1976) 389
- /102/ H. Raether, Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons, Tracts in Modern Physics, vol. 88, Springer-Verlag Berlin (1980)
- /103/ B.Y. Tsaur, J.W. Mayer und K.N. Tu, J. Appl. Phys. 51 (1980) 5326
- /104/ B.Y. Tsaur, J.W. Mayer, J.F. Graczyk und K.N. Tu, J. Appl. Phys. 51 (1980) 5334
- /105/ Z.L. Lian, W.L. Brown, R. Homer und J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 30 (1977) 626
- /106/ P.J. Martin und W.O. Hofer (unveröffentlicht)
- /107/ T. Ishitani, R. Shimizu und H. Tamura, Appl. Phys. 6 (1975) 277
- /108/ C. Varmazis, A. Joshi, T. Luhman und M. Strongin, Appl. Phys. Lett. 24 (1974) 394
- /109/ H.W. Etzkorn, V. Littmarck und J. Kirscher, Proc. Symp. on Sputtering (Vienna 1980) 542
- /110/ R. Kelly, Surf. Sci. 100 (1980) 85
- /111/ S. Hofmann und J.H. Thomas III (unveröffentlicht)
- /112/ T.E. Parker und R. Kelly, J. Phys. Chem. Solids 36 (1975) 377
- /113/ L'oxydation des metaux, Ed. J. Bénard, Gauthier-Villars Cia., Paris (1964) 234
- /114/ S. Thomas, Surf. Sci. 55 (1976) 754
- /115/ H.M. Naguib und R. Kelly, J. Nucl. Mat. 35 (1970) 293
- /116/ S. Steeb und A. Riekert, J. Less-Common Met. 17 (1969) 429

- /117/ O. Kubaschewski (Ed.) Atomic Energy Review,
Special Issue 6 (Vienna 1976) 104
- /118/ L.L.Y.Chang und B. Phillips, J. Am. Ceram.
Soc. 52 (1969) 527
- /119/ P. Sigmund, J. Vac.Sci. Technol. 17(1980)396
- /120/ H.H. Andersen, J. Vac. Sci. Technol. 16
(1979) 770



Reunido el Tribunal que suscribe en el día
de la fecha, acordó calificar la presente Tesis
Doctoral con la censura de ~~Sobresaliente~~

Madrid, 7- Mayo 1982

cum Laude

F. Flores

F. Aguiló

J. H. Martínez

[Signature]

Fernando Ruiz

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID



5408306479